GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

CHEMIE.

PAPIER
AUS DER MECHANISCHEN PAPIER-FABRIK
DER GEBRÜDER VIEWEG ZU WENDHAUSEN
BEI BRAUNSCHWEIG.

Eug. W. Hilgard, 1857

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

MIT

BENUTZUNG DES ALLGEMEINEN THEILES

VON

DR. THOMAS GRAHAM'S 'ELEMENTS OF CHEMISTRY'

VON

DR. FR. JUL. OTTO,
MEDIZINALRATH UND PROFESSOR DER CHEMIE AM COLLEGIO CAROLINO
ZU BRAUNSCHWEIG.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITEN BANDES DRITTE ABTHEILUNG.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1854.

Inhaltsverzeichniss

der

dritten Abtheilung des zweiten Bandes.

Fortsetzung der speciellen Chemie der metallischen Elemente.

Vorwort und Schlusswort.

Ein Jahr nach Beendigung der zweiten Auflage des Werkes musste ich anfangen, die dritte Auflage vorzubereiten, in deren zweitem Bande ein ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie nunmehr vollständig vorliegt.

Was die Bearbeitung des ersten Bandes, des physikalischen und theoretischen Theiles des Werkes betrifft, so war es immer mein Wunsch, die Mitwirkung tüchtiger, mit der Chemie völlig vertrauter Physiker zu gewinnen. Ich freue mich anzeigen zu können, dass mehr als dieser Wunsch erreicht worden ist, dass sich nämlich die Herren Buff, Kopp und Zamminer zur selbständigen Bearbeitung dieses Theils vereinigt haben. Ich erkenne dankbar an, dass dieser Theil, in meiner früheren einfachen Bearbeitung, freundlich aufgenommen wurde, aber ohne alle Frage vermögen die genannten Herren besser als ich die höheren Anforderungen zu befriedigen, welche man jetzt an eine physikalische Chemie zu stellen berechtigt ist.

Die Bearbeitung des dritten und vierten Bandes, des ausführlichen Lehrbuches der organischen Chemie, von welcher bereits fünf Lieferungen ausgegeben sind, ist von Herrn Professor Kolbe in Marburg übernommen.

Demnach sind jetzt aus Graham's *Elements of chemistry*, dem Werke, welches später unter dem Namen Graham-Otto's Lehr-

buch der Chemie, grosse Verbreitung fand, drei Werke entstanden, nämlich:

1) Ausführliches Lehrbuch der physikalischen Chemie, von Buff, Kopp und Zamminer.
2) Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, von mir.
3) Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, von Kolbe.

Insofern diese drei Werke die drei Haupttheile des früheren Werkes repräsentiren, den physikalischen, den anorganischen und den organischen Theil, und also einander ergänzen, können sie als zusammengehörend betrachtet werden, aber da die Bearbeitung derselben durch die resp. Autoren eine völlig selbständige ist, erscheinen sie eben weit mehr als drei selbständige Werke. Sie sind deshalb auch jedes für sich verkäuflich, der Ankauf des einen bedingt nicht nothwendig den Ankauf des anderen, was dem Publicum mindestens eben so erwünscht sein wird, als es den Verfassern erwünscht ist.

Das vorliegende Werk ist, wie gesagt, das ausführliche Lehrbuch der anorganischen Chemie, der zweite Band des sogenannten Graham-Otto'schen Lehrbuchs in dritter Auflage.

Der ursprüngliche Plan der Bearbeitung ist in dieser Auflage im Allgemeinen beibehalten worden, aber die verschiedenen Zwecke, denen das Werk dienen soll, sind schärfer ins Auge gefasst worden.

Es soll zunächst ein Handbuch für das Laboratorium sein, ein Rathgeber für den praktischen Arbeiter, ein Werk, nach welchem man arbeiten kann — deshalb giebt es bestimmte und genaue Vorschriften zur Darstellung der in irgend einer Beziehung wichtigen Körper und zur Ausführung der chemischen Operationen.

Es soll ferner auf die mit der Wissenschaft schon Vertrauteren anregend und belehrend wirken — deshalb giebt es nicht allein die Resultate der Arbeiten, sondern zeigt es auch die Mittel und Wege, auf denen diese Resultate erhalten wurden und bespricht es

ausführlich die theoretischen Ansichten über die Constitution der Verbindungen.

Es soll endlich als Hülfsmittel bei dem ersten Unterrichte in der chemischen Wissenschaft dienen können, — deshalb beginnt es mit einer Einleitung, in welcher die Aufgabe der Wissenschaft festgestellt, die Art und Weise der Entstehung der Verbindungen aus den Elementen, die Anordnung der Elemente in den Verbindungen so wie die Mittel und Wege zur Zersetzung der Verbindungen erläutert, das Quantitative bei chemischen Vereinigungen und Zersetzungen, also die Lehre von den Aequivalenten, die Eintheilung, Benennung und Bezeichnung der Verbindungen abgehandelt sind — und deshalb ist die Sprache auf den ersten Bogen des speciellen Theiles eine möglichst belehrende.

Ich bin mir bewusst, mit allen meinen Kräften darnach gestrebt zu haben, dass das Werk die vorgesetzten Zwecke auch wirklich zu erfüllen vermöge und ich darf versichern, dass mir bei jeder Zeile, welche ich schrieb, klar war, wozu ich sie schrieb und für wen ich sie schrieb.

Die Einleitung ist die Frucht einer langjährigen Erfahrung im Lehren. Es ist im Wesentlichen die Einleitung, mit welcher ich meine Vorträge über Chemie beginne, aber sie ist mehr ausgeführt. Wird das in dieser Einleitung Gesagte lebendig und anregend, präcis und kurz vorgetragen, wird der Vortrag durch Versuche unterstützt und werden die Elemente und ganze Reihen von Verbindungen zur mehrtägigen Besichtigung aufgestellt, so darf man sich eines ausserordentlichen Erfolgs versichert halten, im Falle man nicht Kindern Chemie lehrt, mit denen man allerdings einen anderen Weg einschlagen müsste.

Ich bin der Meinung, dass diese Einleitung einen sehr wesentlichen Theil des Werkes ausmacht. Welche Sorgfalt, welche Mühe ich darauf verwandt habe, können nur Diejenigen beurtheilen, die Aehnliches, leicht verständlich und doch streng wissenschaftlich richtig mitzutheilen sich bemühten; nur Diese können wissen, wie schwierig es oft ist, das passendste Wort zu finden, wie entscheidend oft die Stelle ist, an welcher etwas gesagt wird.

Von den Eigenschaften der Körper sind alle diejenigen mitgetheilt, welche zur Erkennung der Körper dienen, auf welche sich eine Verwendung desselben gründet, welche bei der Scheidung in Betracht kommen und welche in theoretischer Hinsicht Interesse erregen. Ich glaube, hier kein Wort ohne specielle Bedeutung geschrieben zu haben.

Bei den verschiedenen Darstellungs-Methoden eines Körpers wird man die Kritik nicht vermissen; es kann den Arbeitenden, so denke ich, die Wahl des unter den obwaltenden Verhältnissen zweckmässigsten Verfahrens der Darstellung niemals Schwierigkeiten machen.

Die fabrikmässige Bereitung derjenigen Körper, welche in den Gewerben oder für irgend einen anderen Zweck ausgedehnte Anwendung erleiden, und die hüttenmännische Gewinnung der Metalle sind mit einiger Ausführlichkeit behandelt. Es sind dies die besten Beispiele, um den Gebrauch der chemischen Wissenschaft zu lehren, die besten Beispiele, um zu zeigen, wie man chemisch denken, schliessen, handeln muss. Dass hierbei allein, oder doch vorzugsweise, das Chemische berücksichtigt worden ist, versteht sich von selbst, das Lehrbuch der Chemie soll kein Lehrbuch der Technologie und Hüttenkunde sein. Aus demselben Grunde, nämlich um den Gebrauch der Wissenschaft zu zeigen, um den Nutzen der Kenntniss der Eigenschaften und des Verhaltens der Körper anschaulich zu machen, haben auch die Mittheilungen über die Scheidung der Körper eine Stelle gefunden; nirgends wohl kann sich der Scharfsinn des Chemikers besser zeigen, als in Auffindung zweckmässiger Scheidungsmethoden und Ermittelung des besten Weges zur Analyse einer sehr gemischten Substanz.

Die Benutzung und Verwendung der Körper ist mit möglichster Vollständigkeit mitgetheilt und specielle und genaue Vorschriften sind in allen Fällen gegeben, wo Andeutungen und allgemein gehaltene Angaben nicht ausreichen, wo richtige Gewichtsverhältnisse und strenge Befolgung eines Weges die Hauptsache ausmachen. Kann es zu irgend etwas dienen, wenn man nur angiebt, eine Lösung von Cyansilber in Cyankaliumlösung werde zur galvanischen

Versilberung angewandt, wenn man nicht zugleich genau den Weg vorzeichnet, der bei der Versilberung eingeschlagen werden muss? ich glaube nicht, also erscheint die Angabe nutzlos. Sicher ist die Aeusserung, dass Bronze, Kanonenmetall, Spiegelmetall u. s. w. Legirungen von Kupfer und Zinn seien, des Platzes nicht werth, den sie einnimmt, wenn nicht genaue Angaben über das Gewichtsverhältniss gemacht werden.

Weil die Chemie sehr verschiedenen Wissenschaften und Gewerben als Hülfswissenschaft dient, so ist das Publicum für ein Lehrbuch der Chemie ein sehr verschiedenartiges. Wie sich aber Alle, welche Chemie für irgend einen Zweck brauchen, in dem Vortrage über allgemeine Chemie zusammenfinden, um zunächst die Wissenschaft als solche zu lernen, das Wesen derselben zu erfassen, chemisch fühlen, denken und handeln zu lernen, so können diese Alle auch, zu gleichem Zwecke, ein und dasselbe Lehrbuch der Chemie benutzen. Dass, in Bezug auf die Anwendung der Wissenschaft nicht Jeder Alles brauchen kann, dass der Eine sich mehr für Dies der Andere mehr für Jenes interessirt, theilt das Lehrbuch ebenfalls mit dem Vortrage. Wie ich aber im Vortrage am Ausführlichsten das zu besprechen pflege, was von allgemeinem Interesse ist, was eigentlich jeder wissen sollte, der auf den Namen eines Gebildeten Anspruch macht, so habe ich auch im Lehrbuche das allgemein Interessante und Wichtige hervorgehoben.

Es sind indess auch die Bedürfnisse Einzelner berücksichtigt worden. Die Pharmaceuten, so hoffe ich, werden das Werk mit entschiedenem Nutzen gebrauchen können. Dem Lehrlinge und den Gehülfen, welche noch nicht eine wissenschaftliche Lehranstalt besuchen konnten, wird es zum Selbststudium dienen; sie werden durch dasselbe die wissenschaftliche Bedeutung der chemischen Thatsachen, die sie in der Praxis kennen lernen, erfahren und es wird durch dasselbe Ordnung in ihre Studien gebracht werden. Diejenigen Pharmaceuten, welche schon durch Vorträge oder durch Selbststudium ausgebildet sind, werden das Werk als pharmaceutische Chemie zu benutzen im Stande sein, da es die pharmaceutisch-chemischen Präparate mit Ausführlichkeit behandelt.

Der Hüttenmann wird den chemischen Theil der Gewinnung der Metalle so bearbeitet finden, dass ihm eine völlig klare Einsicht in den Process der Ausbringung werden dürfte.

Den Fabrikanten chemischer Präparate und denen, welche sich praktisch mit Chemie im Speciellen beschäftigen, welche im Laboratorium arbeiten, wird es ein Pro memoria sein; ich darf glauben, dass sie bei dem Werke nicht leicht anfragen werden ohne das Gewünschte zu finden. Das Werk wird in meinem Laboratorium unausgesetzt als Rathgeber benutzt und hat sich als solcher bewährt.

Ich habe fast ohne Ausnahme nach den Quellen gearbeitet und diese sind in allen Fällen citirt, wo genauere Einsicht in dieselben erwünscht sein kann. Absichtlich aber habe ich nicht die ausländischen Journale angezogen, oder diejenigen deutschen Journale, welche nicht ein Repertorium der Wissenschaft sind, ich habe dann das Journal angeführt, worin sich die Uebertragung oder ein Auszug findet. Vielfach sind mir specielle Abhandlungen über Arbeiten, oder Separatabdrücke aus Werken und Zeitschriften, von den geehrten Verfassern zugegangen, ich statte dafür meinen besten Dank ab. Die schöne Abhandlung über die Zersetzungsproducte des Knallquecksilbers in den *Melanges physiques et chimiques* vom Lieutenant und Professor Schischkoff in Petersburg, kam leider zu spät in meine Hände, um sie benutzen zu können.

Niemals habe ich versucht mich mit fremden Federn zu schmücken; mit der scrupulösesten Genauigkeit habe ich Jedem zugetheilt, was ihm zukommt. Selbst wenn ich aus Regnault *Cours de chimie* eine Stelle entnommen, wird man den Namen Regnault beigefügt finden und zwar bisweilen vielleicht auf die Gefahr hin, dass ich Mitscherlich hätte setzen sollen, welcher von Regnault viel benutzt ist, natürlich ohne es zu erwähnen. Man muss sich bei der Benutzung französischer und englischer Werke sehr hüten, dass man nicht ins Deutsche überträgt, was aus dem Deutschen ins Französische und Englische übergegangen ist.

Im Gegensatz zu dem, was ich eben gesagt, muss ich leider anführen, dass mein Werk, in der früheren Ausgabe sowohl wie in der

vorliegenden, vielfach benutzt worden ist, ohne desselben zu erwähnen, ja ich muss sagen, dass nicht selten gerade Diejenigen, welche es am meisten benutzten, sich am meisten den Schein gaben als kennten sie es gar nicht. Ich wäre im Stande aus anderen Werken ganze Seiten abdrucken zu lassen, die wörtlich oder so gut wie wörtlich meinem Buche entnommen sind.

Eine Reihe von Jahren hindurch konnte ich mich nicht überwinden, irgend etwas in den Journalen zu veröffentlichen. Viele von den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen und Beobachtungen kamen dadurch ohne Weiteres in das Lehrbuch. Da man nun von Jedem, der sich mit der praktischen Chemie beschäftigt, verlangt, dass er die Journale kenne, aber nicht von ihm verlangen kann, dass er jedes Lehrbuch der Chemie kenne, so ist mein Lehrbuch der Chemie eine Quelle, aus welcher man schöpfen kann, um fremde Gedanken für eigene auszugeben.

Wer ein Lehrbuch der Chemie schreibt, lernt, wie leicht einzusehen, die Persönlichkeiten, welche sich mit Förderung der Wissenschaften beschäftigen, recht genau kennen, und es wird ihm der Geist der Zeit recht klar. In den letzteren Jahren hat ein neues Zeitalter der Chemie begonnen, das Zeitalter der Effecthascherei. Eifriges wissenschaftliches Streben allein bringt jetzt nicht vorwärts, man muss Aufsehen erregen, die Zeitungen von sich sprechen machen, wenn man Erfolge haben will.

Anerkennende Zuschriften in Bezug auf mein Lehrbuch der Chemie sind mir von ausgezeichneten Persönlichkeiten zugegangen; sie haben mich nicht eitel gemacht, sie haben veranlasst, dass ich mit allen meinen Kräften mich bemühte, des Lobes werth zu werden.

Die Pflicht der Dankbarkeit erfordert es, der Hülfe Erwähnung zu thun, welche mir bei meiner Arbeit durch den Assistenten am hiesigen Laboratorium, Herrn Bosse, zu Theil geworden ist. Von ihm ist ein guter Theil der Zeichnungen für die Holzschnitte angefertigt und er hat sich der sorgfältigsten Revision der Druckbogen mit seltener Sachkenntniss unterzogen.

So möge denn auch diese Auflage, welche durch die Nach-

träge auf den neusten Standpunkt der Wissenschaft gebracht worden ist, ihre Laufbahn antreten. Ich darf von derselben eben so sagen wie von der früheren: sie wird eines freundlichen Empfangs gewiss sein, wenn die Nachsicht der Beurtheilenden nicht geringer ist, als die Liebe mit welcher sie geschrieben.

Braunschweig, im October 1855.

Otto.

Specielle Chemie

der

einfachen Radicale.

Unorganische Chemie.

Fortsetzung der speciellen Chemie

der

metallischen Elemente.

Kobalt.

Zeichen: Co (*Cobaltum*). — Aequivalent: 29,5 oder 369.

Der Name Kobalt, bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts gebräuchlich, stammt von Kobold her, was Berggeist bedeutet. Bis dahin nämlich, wo man die Anwendbarkeit der Kobalterze zum Blaufärben des Glases kennen lernte (im 16. Jahrhundert), wusste man mit diesen Erzen, ohngeachtet sie ein so vortheilhaftes Aeussere besassen, nichts anzufangen, und es glaubten sich daher die Bergleute beim Auffinden derselben von Kobolden geneckt. Die Benutzung der Erze zur Fabrikation der Smalte und zur Darstellung der blauen Farben auf Porzellan, Fayence u. s. w. hat ihren Werth, da sie ziemlich selten und nicht in reichlicher Menge vorkommen, hoch gehalten.

Brandt behauptete zuerst, dass die blaufärbende Wirkung der Erze, welche man zur Darstellung von Smalte benutzte, von einem eigenthümlichen Metalle herrühre, welches er 1733, jedoch unrein, darstellte. Bergmann bestätigte 1780 die Eigenthümlichkeit des Metalls, und seit dieser Zeit sind die Verbindungen desselben von verschiedenen Chemikern untersucht worden.

Das Kobalt findet sich in der Natur meist verbunden mit Arsen und Schwefel, auch mit Sauerstoff, in den Kobalterzen; gediegen kommt es in geringer Menge in dem Meteoreisen vor. Die wichtigsten Kobalterze sind die folgenden:

Speisskobalt, Arsenkobalt: $CoAs$, einige Varietäten auch Co_2As_3, kommt theils in metallglänzenden, zinnweissen, spröden, dem regulären Systeme angehörenden Krystallen, theils derb und eingesprengt vor. Dasselbe ist das wichtigste Kobalterz des Königreichs Sachsens, wo es besonders bei Schneeberg und Annaberg angetroffen wird.

Glanzkobalt, die Verbindung von Arsenkobalt mit Kobaltbissulfuret: $CoAs, CoS_2$, theils in metallglänzenden, röthlichweissen, spröden, regulären Krystallen, theils derb und eingesprengt. Bekannt ist der Glanzkobalt von Tunaberg (Schweden) und Skutterud (Norwegen).

Schwarzer Erdkobalt, eine Verbindung von Kobaltoxyd, Manganoxyd und Wasser, in bläulich-schwarzen, erdigen, traubigen, nierenförmigen Massen oder als Anflug; besonders bei Saalfeld in Thüringen.

Kobaltblüthe, wasserhaltiges basisch arsensaures Kobaltoxydul, in stern- oder büschelförmig gruppirten, zarten, hellrothen Krystallen oder als erdiger Ueberzug, findet sich hier und da mit anderen Kobalterzen.

In allen Erzen des Kobalts ist das Metall theilweise durch mit ihm isomorphe Metalle, so namentlich durch Eisen, Nickel und Mangan vertreten, und nicht selten finden sich Kupfer-, Wismuth-, Blei-Verbindungen beigemengt.

Unter den Namen Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor werden, besonders von den sächsischen und böhmischen Blaufarbenwerken (Smaltefabriken), aufbereitete und abgeröstete Kobalterze in den Handel gebracht, welche die Porzellan-, Fayence-, Glas-Fabrikanten u. s. w., zur Darstellung reiner Kobaltpräparate kaufen. Kopp, in seiner Geschichte der Chemie, vermuthet, dass das Wort Zaffer aus Sapphir entstanden sei. Die Bereitung des Safflors beruht auf guter Handscheidung der Kobalterze, mechanischer Zerkleinerung, Beseitigung der Bergart durch Schlämmen und möglichster Entfernung des vorhandenen Schwefels und Arsens durch Rösten, das Anfangs ohne Zusatz, zuletzt mehrmals mit Zuschlag von Kohlenklein bewerkstelligt wird, bis nicht mehr Dämpfe von arseniger Säure entweichen, wobei auch metallisches Wismuth zum Theil absaigert (Lampadius). Die Safflore enthalten hiernach zum Theil die Bestandtheile des Erzes in einem durch das Rösten, das heisst durch Oxydation, veränderten Zustande, und sie enthalten weniger Arsen und Schwefel als die Erze, weil diese Bestandtheile beim Rösten flüchtige Oxydationsproducte geben. Kobaltoxyd und Kobaltoxydul, arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Manganoxyd, Gangart und Spuren von Schwefelsäure kommen in den Safflоren vor, und je nach ihrer Reinheit unterscheidet man ordinäre, mittlere, feine Safflore (: OS, MS, FS und FFS). Aus dem Umstande, dass man den Zaffer mit Sand verfälscht in den Handel gebracht hat, ist wahrscheinlich die irrige Ansicht entstanden, dass derselbe ein Gemenge von gerösteten Kobalterzen und Sand sei (Lampadius). In Schweden bereitet man einen Zaffer, welcher kieselsaures Kobaltoxydul ist, dadurch, dass man eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali fällt.

Bearbeitung der Kobalterze oder des Zaffers zur Darstellung der Kobaltverbindungen und des Kobalts. Die Abscheidung einiger, das Kobalt in seinen Erzen oder im Zaffer begleitenden Metalle, ist mit nicht gewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden, und es haben sich daher die ausgezeichnetsten Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt. Bei den zur Gewinnung reiner Kobaltverbindungen vorgeschlagenen Wegen hat man gewöhnlich die arsenhaltigen Kobalt-

erze im Auge gehabt, so den Speisskobalt und Glanzkobalt, welche kein Mangan oder doch nur geringe Mengen desselben enthalten, und sie nehmen deshalb auf das Vorhandensein dieses Metalles, welches im Erdkobalt in so beträchtlicher Menge enthalten ist, keine Rücksicht.

Das Arsen kann aus den Kobalterzen entweder allein oder gleichzeitig mit anderen Metallen und namentlich auch mit dem Eisen entfernt werden.

1. Wenn man die Kobalterze gepulvert durch Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure oder durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oxydirt, und die Flüssigkeit zur Entfernung eines Theils des vorhandenen Ueberschusses an Säure verdampft, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die aus dem Arsen entstandene arsenige Säure theilweise aus und kann auf diese Weise getrennt werden. Das in der Auflösung dann noch rückständige Arsen, so wie die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle sind hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, wonach neben Kobalt nur noch Eisen und Nickel (und Mangan) in der Flüssigkeit vorhanden sein können. Vor weiterer Verarbeitung derselben muss dann das Eisenoxydul oder Eisenchlorür mittelst Chlorgas oder mittelst Salpetersäure in Oxyd oder Chlorid umgewandelt werden. (Siehe unten). —

2. Nach Wöhler vermischt man zur Abscheidung des Arsens das gepulverte Erz mit dem gleichen Gewichte Schwefel und dem dreifachen Gewichte Pottasche, erhitzt das Gemenge in einem hessischen Tiegel Anfangs nur gelinde, um das Uebersteigen zu verhindern, zuletzt bis zum Rothglühen, damit es schmilzt. Die vorhandenen Metalle werden hierbei in Schwefelmetalle verwandelt; das Schwefelarsen verbindet sich mit Schwefelkalium zu einem im Wasser löslichen Schwefelsalze. Behandelt man daher die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser, so bleiben die Sulfurete von Kobalt, Eisen etc. ungelöst, während sich die Verbindung des Schwefelkaliums mit Schwefelarsen in Wasser auflöst. Die Sulfurete werden durch Schwefelsäure, der man in kleinen Antheilen Salpetersäure zugiebt, zersetzt, die Lösung hierauf weiter behandelt.

3. Wenn man 1 Thl. des arsenhaltigen Erzes fein gepulvert mit 3 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Natron schmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt, so ist der Rückstand frei von Arsen (Hermbstädt, Wöhler).

Wurde die Ausscheidung des Arsens nach der unter 1. angeführten Methode bewerkstelligt, so wurden gleichzeitig auch, wie angegeben, die übrigen etwa vorhandenen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle, so namentlich Kupfer, Wismuth (auch Blei) entfernt; bei Befolgung der anderen beiden Methoden finden sich diese noch neben Kobalt, Eisen etc. im Rückstande, und sie müssen aus der Auflösung desselben in Schwefelsäure oder Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffgas fortgeschafft werden.

Aus der vom Arsen, Kupfer u. s. w. befreiten Auflösung kann nun das Eisen auf mehrfache Weise entfernt werden, immer aber ist es hierzu erforderlich, dass es sich als Oxyd (oder Chlorid), nicht als Oxydul in der Auflösung befindet. Da nun durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Eisenoxyd zu Oxydul desoxydirt worden ist, so muss man dasselbe nach dieser Behandlung zuerst wieder in Oxyd umändern, entweder indem man Chlorgas durch die Auflösung leitet oder indem man die Auflösung mit Salpetersäure kocht. Versetzt man hierauf die Flüssigkeit in der Siedhitze mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, so scheidet sich, ehe noch dieselbe vollkommen neutral wird, das Eisenoxyd als basisches Salz ab und man kann selbst fast genau neutralisiren, weil nicht eher kohlensaures Kobaltoxydul niederfällt, als bis alles Eisenoxyd entfernt ist. Ein kleiner Antheil von abgeschiedenem kohlensaurem Kobaltoxydul trägt zur vollständigen Entfernung des Eisenoxyds bei, weil dies Oxyd durch die Oxyde der Magnesiagruppe gefällt wird, und er kann, nach Anthon, auf ähnliche Weise zugleich die Abscheidung von vorhandenem Nickeloxydul bewerkstelligen (s. Nickel).

Die Scheidung des Eisens kann auch mit der des Arsens verbunden werden, besonders in den Fällen, wo nur wenig Arsen vorhanden ist, so z. B. bei der Verarbeitung von Zaffer. Sind nämlich neben dem Eisenoxyd in der Auflösung Arsensäure oder arsenige Säure enthalten, und fällt man auf eben beschriebene Weise in der Wärme mittelst kohlensauren Kalis, so ist der Niederschlag arsensaures oder arsenigsaures Eisenoxyd. Wäre die Menge des vorhandenen Eisenoxyds nicht hinreichend, um die vorhandenen Säuren des Arsens vollständig zu binden, so würde bei vollkommener Neutralisation auch (rosenrothes) arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul niederfallen, also ein Verlust an Kobaltoxydul entstehen. Um diesen Verlust zu vermeiden, setzt man in solchem Falle, vor oder bei der Fällung, eine Eisenoxydauflösung zu, wodurch die erforderliche Menge von Eisenoxyd in die Flüssigkeit kommt. Es ist an der Farbe des durch das kohlensaure Kali entstehenden Niederschlags leicht zu erkennen, ob die Arsensäure oder ob das Eisenoxyd überwiegend vorhanden ist. Der Niederschlag ist nämlich im ersteren Falle weiss oder doch hell, im letzteren Falle mehr oder weniger braun. Wird daher ein weisser oder röthlicher Niederschlag erhalten, so fügt man Eisenoxydlösung so lange hinzu, bis ein bräunlicher Niederschlag entsteht (Berthier).

Bei der grossen chemischen Aehnlichkeit des Nickels und Kobalts hat man bei der Verarbeitung der Kobalterze, nach der Abscheidung des Arsens, Kupfers, Eisens, das Kobalt und Nickel gemeinschaftlich in Auflösung. Von der analytischen Scheidung der beiden Metalle wird bei dem Nickel ausführlich geredet werden, hier sollen vorläufig nur die Scheidungsmethoden erörtert werden, welche sich vorzugsweise zur technischen Gewinnung reiner Kobaltverbindungen eignen.

Nach Laugier fällt man aus der Auflösung durch kohlensaure

Kali gemeinschaftlich Kobaltoxydul und Nickeloxydul als Kohlensäure-Salze, behandelt den gut ausgewaschenen Niederschlag noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure, wodurch unlösliches oxalsaures Kobaltoxydul und Nickeloxydul entstehen, giesst die Flüssigkeit, welche die überschüssige Säure enthält, ab, löst die Oxalsäure-Salze in Ammoniakflüssigkeit auf, und lässt die Lösung in einer Abdampfschale stehen. Unter Verflüchtigung von Ammoniak scheidet sich grünes Nickelsalz ab, während Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in Auflösung bleibt. Die klare Lösung wird in ein anderes Gefäss gegossen, darin noch ohngefähr 24 Stunden stehen gelassen, um zu erkennen, ob weitere Ausscheidung von Nickelsalz erfolgt, und wenn dies nicht der Fall, zur Trockne eingedampft. Der hier bleibende Rückstand ist frei von Nickel, aber das abgeschiedene Nickelsalz enthält etwas Kobalt und kann wiederholt mit Ammoniak behandelt werden, wenn man dasselbe rein haben will. Ich kann aus Erfahrung sagen, dass diese Methode der Trennung, die allerdings etwas zeitraubend ist, sehr gute Resultate giebt und viel häufiger, als es geschieht, noch jetzt angewandt zu werden verdient. —

Eine von H. Rose vorgeschlagene Scheidungsmethode gründet sich darauf, dass aus einer salzsäurehaltigen Lösung von Nickelchlorür und Kobaltchlorür, nachdem durch dieselbe Chlor geleitet worden ist, das Kobalt durch kohlensauren Baryt als schwarzes Kobaltoxyd, nicht aber das Nickel gefällt wird. Man stellt sich zuerst eine Lösung dar, welche die beiden Metalle als Chlorüre enthält, macht dieselbe mit Salzsäure sauer, verdünnt sie dann sehr stark mit Wasser, leitet anhaltend Chlorgas hindurch, fügt einen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt hinzu und lässt sie damit 12 bis 18 Stunden unter öfterem Umrühren stehen. Wie angegeben, scheidet sich das Kobalt als Oxyd aus, dem natürlich der überschüssige kohlensaure Baryt beigemengt ist. Man sammelt den Niederschlag, wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure, entfernt den Baryt durch Schwefelsäure und fällt hierauf das Kobalt durch kohlensauren Natron oder Natronlauge als kohlensaures Kobaltoxydul oder Oxydulhydrat. Aus der nickelhaltigen Flüssigkeit wird auf gleiche Weise nach Beseitigung des Baryts das Nickel gefällt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, Seite 413).

Wenn man in die Lösung der Chlorüre der beiden Metalle kohlensauren Baryt (oder kohlensauren Kalk) rührt, und dann durch dieselbe Chlorgas leitet, so wird das Kobalt während des Einleitens durch die entstehende unterchlorige Säure gefällt, das Nickel nicht. Diese Modification macht die Operation weniger lästig und macht die starke Verdünnung der Flüssigkeit unnöthig. Nach Schiel scheidet Chlorgas aus einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von Kobaltchlorür und Nickelchlorür Kobaltoxyd, aber nicht Nickeloxydul ab.

Nach einem von H. Rose modificirten Verfahren Liebig's wird die Scheidung auf folgende Weise bewerkstelligt. Man setzt zu der Auflösung der beiden Metalle Salzsäure bis zum starken Vorwalten und fügt

dann so lange Cyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Nickelcyanür und Kobaltcyanür sich zu Kaliumnickelcyanür, Ka Cy, Ni Cy, und Kaliumkobaltcyanür, Ka Cy, Co Cy, gelöst haben. Hierauf fügt man noch etwas mehr Cyankalium hinzu und kocht die Auflösung eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zusetzt, jedoch nicht soviel, dass dieselbe sauer wird. Das Kaliumnickelcyanür bleibt dabei unverändert, aber aus dem Kaliumcobaltcyanür entsteht Kaliumcobaltcyanid, 3 Ka Cy, $Co_2\,Cy_3$ (Kobalticyankalium, dem rothen Blutlaugensalz, dem Ferricyankalium entsprechend). Die Flüssigkeit wird nun mit mehr Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis bei erneutem Zusatz von Säure kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist. Das Kochen muss wegen der entweichenden Blausäure unter einem Rauchfange oder im Freien geschehen. Das Kaliumnickelcyanür ist dann zersetzt worden, es hat sich Chlornickel gebildet; das Kaliumcobaltcyanid ist aber unzersetzt geblieben. Man fügt zu der Flüssigkeit Kalilauge im Ueberschuss und kocht damit. Aus dem Nickelchlorür wird Nickeloxydulhydrat gefällt, das Kaliumcobaltcyanid bleibt auch hier unzersetzt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure neutralisirt, auch wohl noch mit Salpeter vermischt und eingedampft, der Rückstand geglüht und mit Wasser ausgelaugt, welches Kobaltoxyd ungelöst lässt. Das Kaliumcobaltcyanid wird nämlich durch Glühen mit Salpeter zerlegt. Die letzte Operation ist die misslichste der ganzen Arbeit, indem die irdenen Tiegel durch den schmelzenden Salpeter angegriffen werden. Das erhaltene Kobaltoxyd muss jedenfalls nochmals in Salzsäure gelöst und gefällt werden. Vielleicht würde die Zersetzung des Kaliumcobaltcyanids durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vorzuziehen sein. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 291. Rose, Handbuch der analytischen Chemie.)

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die arsenhaltigen Kobalterze in der Regel nur Spuren von Mangan enthalten, dass man deshalb auf die Scheidung dieses Metalles bei der zur Reindarstellung der Kobaltverbindungen gegebenen Vorschriften keine Rücksicht genommen habe. Wir verdanken Wackenroder eine Methode zur Abscheidung des Mangans vom Kobalt (und auch vom Nickel). Versetzt man nämlich eine gewöhnliche, nicht sehr saure Auflösung von Kobalt und Mangan mit essigsaurem Kali, so dass die stärkere Säure an das Kali tritt und essigsaures Kobalt- und Manganoxydul entstehen, und leitet man hierauf Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, so fällt Schwefelkobalt nieder, und das Mangan bleibt in Auflösung, indem Schwefelkobalt durch Essigsäure nicht, Schwefelmangan aber durch diese Säure sehr leicht zerzetzt wird. Man kann auch die Auflösung beider Metalle noch zweckmässiger mit gelbem Schwefelwasserstoffammoniak oder mit Schwefelleberlösung fällen und alsdann concentrirten Essig hinzufügen, wodurch das Schwefelmangan gelöst wird, das Schwefelkobalt ungelöst bleibt.

Anstatt der Essigsäure kann mit demselben Erfolge auch sehr verdünnte Salzsäure genommen werden.

Nach dem Mitgetheilten wird man nun leicht im Stande sein, den für die vorliegenden Umstände passendsten und kürzesten Weg der Abscheidung des Kobalts aus seinen Erzen zu finden.

Von den Methoden, welche man zur Darstellung grösserer Mengen von Kobaltverbindungen empfohlen hat, verdient indess gewiss die folgende von Liebig besondere Beachtung. Es wird für dieselbe ein durch Rösten von Arsen möglichst befreites Kobalterz verlangt, also wohl zweckmässig möglichst reiner Zaffer benutzt. Man schmilzt auf 1 Thl. des gerösteten Erzes 3 Thle. zweifach schwefelsaures Kali in einem Tiegel, trägt das Erz in kleinen Antheilen in das schmelzende Salz ein, von welchem es allmälig aufgelöst wird, setzt das Erhitzen fort, bis jeder Ueberschuss an Schwefelsäure entfernt ist (dies ist Hauptbedingung des Gelingens der Operation), schöpft dann den weichen Inhalt des Tiegels aus, beschickt diesen von Neuem u. s. w. Durch Ausziehen der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser erhält man eine rosenrothe Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, welche in der Regel völlig eisenfrei ist, niemals Arsen und Nickel enthält, in welcher aber, nach der Beschaffenheit des angewandten Erzes, Kupfer, Antimon und Wismuth vorkommen können, die durch Schwefelwasserstoff entfernt werden müssen.

Diese vortreffliche Methode der Gewinnung eines reinen Kobaltoxydulsalzes gründet sich auf die Unzersetzbarkeit des schwefelsauren Kobaltoxyduls und die Zersetzbarkeit des schwefelsauren Eisenoxyds und Nickeloxyds in gelinder Glühhitze, und auf die Unlöslichkeit der Arsensäure- (und Arsenigsäure-) Salze, namentlich des arsensauren Eisenoxyds in vollkommen neutralen Flüssigkeiten. Beim Eintragen des gerösteten Erzes in das schmelzende zweifach schwefelsaure Kali werden die in demselben enthaltenen Metalloxyde theils als Schwefelsäure-Salze, theils als Arsensäure-Salze aufgelöst. Wenn man nun den Ueberschuss der Schwefelsäure vollständig durch Erhitzen verjagt, das heisst, wenn man so lange erhitzt, bis das etwa noch vorhandene zweifach schwefelsaure Kali durch Entlassen von Schwefelsäure in neutrales Salz verwandelt ist, so bleiben bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser arsensaure Metalloxyde (namentlich arsensaures Eisenoxyd) ungelöst, weil diese, wie erwähnt, in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind, und wenn die Menge der vorhandenen Arsensäure nicht hinreichend war, um mit dem vorhandenen Eisenoxyd und Nickeloxyd Arsensäure-Salze zu bilden, so bleiben auch Eisenoxyd (oder doch ein unlösliches basisch schwefelsaures Eisenoxyd) und Nickeloxyd zurück, indem, wie angegeben, die Schwefelsäure-Salze dieser Oxyde beim Schmelzen die Schwefelsäure entlassen. Wäre im anderen Falle die Menge der Arsensäure im Erze so bedeutend, dass sie durch das vorhandene Eisenoxyd und Nickeloxyd nicht völlig gebunden werden könnten (was durch einen vorläufigen

Versuch zu finden ist), so würde bei dem Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser auch arsensaures Kobaltoxydul ungelöst bleiben, also ein Verlust an Kobalt herbeigeführt werden. Man muss in diesem Falle beim Schmelzen etwas calcinirten, mit $^1/_{10}$ Salpeter vermischten, Eisenvitriol zusetzen, um die Arsensäure vollständig an das Eisen zu binden. Da ein Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxyd, wie erwähnt, nicht schadet, indem dies Salz in der Glühhitze zersetzt wird, und reines Eisenoxyd oder doch ein in neutralen Flüssigkeiten unlösliches basisches Salz zurücklässt, so möchte ein Zusatz von Eisenvitriol und Salpeter wohl immer anzuempfehlen sein.

Es versteht sich von selbst, dass auch ein nickelhaltiges und eisenhaltiges Kobaltoxyd auf diesem oder einem ähnlichen Wege gereinigt werden kann. Man löst z. B. das Oxyd in Schwefelsäure, dampft ein, erhitzt den Rückstand zum Glühen und laugt die geglühte Masse mit Wasser aus. Sollte die erhaltene Kobaltsalzlösung noch nicht völlig eisenfrei sein, so scheidet man das vorhandene Eisenoxyd durch vorsichtiges Fällen der Lösung mit kohlensaurem Natron oder durch Digestion der Lösung mit Kobaltoxydhydrat (Louyet Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 257).

In Birmingham sah Louyet die folgende Methode der Darstellung von reinen Kobalt- und Nickel-Verbindungen in Anwendung. Das Erz, was verarbeitet wurde, war ungarisches, grösstentheils bestehend aus Schwefelarsenmetallen, die gegen 6 Proc. Nickel und 3 Proc. Kobalt enthielten. Die Erze wurden, mit einer kleinen Menge Kreide und Flussspath gemengt, in einem Flammofen zum Weissglühen erhitzt. Es resultirt eine Schlacke und eine flüssige metallische Masse, welche letztere durch eine Oeffnung im Ofen abgelassen und dann mit Wasser übergossen wurde, um sie zu zerklüften. Diese rohe Metallmasse wurde nun zu einem feinen Pulver zermahlen und dann in einem Ofen unter beständigem Umrühren bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt, mit sorgfältiger Vermeidung, dass sie zum Schmelzen kam. Es verflüchtigt sich bei diesem Röstprocesse eine beträchtliche Menge arseniger Säure, und man setzte denselben so lange fort, als noch weisse Dämpfe entwichen, gewöhnlich 12 Stunden. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, welche ihn fast ganz löst, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann mit Kalkmilch und Chlorkalk versetzt. Der Niederschlag, aus arsensäurehaltigem Eisenoxyd bestehend, wurde weggeworfen. Die Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt; auch der so entstehende Niederschlag wurde weggeworfen. Hierauf wurde das Kobalt durch eine Auflösung von Chlorkalk gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und entweder zum Rothglühen erhitzt, um ihn als Kobaltoxyd in den Handel zu bringen, oder weissgeglüht und als Kobaltoxydul verkauft. Aus der vom Kobaltniederschlage abgegangenen Flüssigkeit wurde durch Kalkmilch das Nickel als Oxydulhydrat gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet

und rothgeglüht. Mit Kohle gemengt und stark erhitzt, gab derselbe Nickelmetall (Dingler's polyt. Journ. Bd. 111, S. 272).

Das Kobaltmetall erhält man durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul bei Ausschluss der Luft als eine schwammige oder pulverige Masse, welche unter einer Decke von Glas (das kein schweres Metalloxyd enthalten darf) in dem Gebläseofen zu einem compacten Regulus geschmolzen werden kann. — Wird Kobaltoxydul unter Wasserstoffgas erhitzt, so erfolgt ebenfalls leicht Reduction, und das erhaltene Metall ist, wenn die Temperatur nicht bis zum Zusammensintern gesteigert wurde, sehr pyrophorisch, wie das auf gleiche Weise erhaltene Eisen. — Reducirt man auf gleiche Weise Kobaltchlorür durch Wasserstoffgas, so tritt das Metall, nach Peligot, in glänzenden Blättchen auf. Auch beim Erhitzen des Kobaltoxyds mit Salmiak wird metallisches Kobalt erhalten (H. Rose).

Das Kobalt hat eine röthlich weisse Farbe, ist hart, wenig hämmerbar und auf dem Bruche körnig. Es wird vom Magneten angezogen und kann selbst zum Magneten werden. Das specif. Gewicht des durch Wasserstoffgas reducirten Metalls wurde von Rammelsberg in Mittel zu 8,957 gefunden; das specif. Gewicht des geschmolzenen Metalls wird zu 8,5 angegeben. Es schmilzt nur in sehr hoher Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich unverändert an der Luft, in der Glühhitze aber wird es oxydirt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es langsam, Salpetersäure aber löst es schnell auf. Die verdünnten Auflösungen sind roth und enthalten Oxydul oder das demselben proportionale Chlorür.

Verbindungen des Kobalts.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Kobalts: CoO und Co_2O_3 bekannt und zwei Verbindungen dieser beiden Oxyde. Die beiden Oxyde wurden früher Kobaltoxyd und Kobaltsuperoxyd genannt, aber wegen der Aehnlichkeit, welche das erstere mit dem Eisenoxydul und Manganoxydul zeigt und weil das letztere dem Eisenoxyd proportional zusammengesetzt ist, hat Winkelblech denselben passend die Namen Kobaltoxydul und Kobaltoxyd gegeben. Diese verdienen um so mehr angenommen zu werden, als Fremy in Verbindungen die Existenz eines Oxyds von der Formel CoO_2, also des eigentlichen Superoxyds, erkannt hat.

Kobaltoxydul. Formel: CoO. — Aequivalent: 37,5 oder 469. — In 100: Kobalt 78,67, Sauerstoff 21,33.

Durch Erhitzen des Kobaltoxydulhydrats und kohlensauren Kobaltoxyduls, unter Ausschluss der Luft, erhält man das Kobaltoxydul als grünliches oder aschgraues Pulver.

Wird zu der Auflösung eines Kobaltsalzes Alkalilauge gegeben, so entsteht ein blauer hydratischer Niederschlag von basischem Salz, welcher sich, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Kochen schnell, in ein krystallinisches rosenrothes Pulver von Oxydulhydrat: $CoO + HO$ (19,3 Proc. Wasser) umändert (Proust, Winkelblech, Beetz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 13, S. 148 u. 153. Pogg. Annal. Bd. 61, S. 472). Tröpfelt man daher die siedende Lösung des Kobaltsalzes in die siedende verdünnte Lauge, so entsteht sofort der rosenrothe Niederschlag. Bei nicht völligem Ausschluss der Luft und wenn man nicht luftfreie (gekochte) Auflösungen anwendet, also unter den gewöhnlichen Umständen, erscheinen die Niederschläge etwas missfarbig von beigemengtem braunem Oxydhydrat, das sich bei vorhandenem Ueberschusse an Alkali leicht aus dem Oxydulhydrate bildet. Nach Fremy ist indess der rosenrothe Niederschlag niemals reines Oxydulhydrat, sondern enthält er stets etwas von der Säure des Kobaltsalzes und eine beträchtliche Menge des zur Fällung verwandten Alkalis. Durch Wasserstoffgas reducirt hinterlässt er nämlich alkalisch reagirendes Metall (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 229.)

Die Kobaltoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande meistens blau, im wasserhaltigen Zustande roth, und geben eine rothe Lösung. Das Schwefelsäure- und Salpetersäure-Salz, so wie das Chlorür, sind leicht löslich im Wasser, das Kohlensäure-, Phosphorsäure- und Borsäure-Salz sind unlöslich. Die Auflösungen der Salze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Alkalilauge fällt daraus einen blauen Niederschlag von basischem Salze, der an der Luft allmälig grün und blaugrau wird (siehe oben).

Ammoniakflüssigkeit bringt ebenfalls zuerst einen blauen Niederschlag von basischem Salze hervor, der an der Luft grün wird. Im Ueberschusse des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche sich an der Luft dunkler färbt und nach langem Stehen an der Luft schön roth wird. Salmiak verhindert das Gefälltwerden durch Ammoniak; die Lösungen werden röthlich oder bräunlich gefärbt. Aus der ammoniakalischen röthlichen Lösung schlägt Alkalilauge kein Kobaltoxydul nieder (Unterschied vom Nickel und Scheidung des Nickels vom Kobalt, nach Phillips). Von den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf das Kobaltoxydulsalz entstehen, wird später ausführlich geredet werden.

Kohlensaures Kali und Natron fällen pfirsichblüthrothes basisches Kohlensäure-Salz.

Kohlensaures Ammon wirkt wie die vorhergehenden Fällungsmittel; der Niederschlag löst sich im Uebermaasse zu einer hell violettrothen Flüssigkeit auf, welche sich an der Luft nicht braun färbt. Salmiak verhindert die Fällung, die Lösung wird nur roth gefärbt.

Schwefelwasserstoff bringt in der Auflösung der Salze mit stärkeren Säuren und besonders bei vorhandener freier Säure keinen Nieder-

schlag hervor; auf Zusatz von essigsaurem Kali oder aus den Essigsäure-Lösungen wird aber dadurch braunschwarzes Schwefelkobalt gefällt.

Schwefelammonium schlägt braunschwarzes Schwefelkobalt nieder, das auf Zusatz stärkerer Säuren nur wenig gelöst wird, auf Zusatz von concentrirtem Essig und verdünnter Salzsäure fast gar nicht (Scheidung des Kobalts vom Mangan, auch Eisen, nach Wackenroder). —

Cyankalium bringt einen schmutzig gelben, flockigen Niederschlag von Kobaltcyanür hervor, der sich im Uebermaasse des Fällungsmittels vollständig löst. Beim Erwärmen der Lösung und bei Gegenwart von freier Blausäure bildet sich Kalium-Kobaltcyanid, welches weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien eine Veränderung erleidet (Scheidung des Nickels vom Kobalt, nach Liebig, siehe oben Seite 7).

Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünes Kobalt-Eisencyanür; ein Gehalt an Eisen macht den Niederschlag bläulich.

Rothes Blutlaugensalz erzeugt einen braunrothen Niederschlag von Kobalt-Eisencyanid.

Oxalsäure und saures oxalsaures Kali fällen schwach rosenrothes, krystallinisches, oxalsaures Kobaltoxydul, welches in Ammoniak, besonders auf Zusatz von etwas Säure, oder kohlensaurem Ammon mit rother Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen an der Luft das Kobaltsalz nicht oder doch erst nach sehr langer Zeit ab (Scheidung des Kobalts vom Nickel, nach Laugier; siehe oben Seite 6). —

Phosphorsaures Natron giebt einen violettrothen, in Ammoniak löslichen, Niederschlag.

Wird die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit kohlensaurem Baryt im Ueberschusse versetzt und dann unterchlorige dazu gegeben oder Chlorgas durch dieselbe geleitet, so scheidet sich beim Umschütteln oder Umrühren schwarzes Kobaltoxyd aus (Unterschied und Scheidung vom Nickel). Eben so scheidet Chlorgas aus einer mit essigsaurem Natron vermischten Lösung von Kobaltchlorür Kobaltoxyd ab (Schiel).

Den Glasflüssen ertheilt das Kobaltoxydul eine intensiv und schön blaue Färbung und man benutzt dasselbe, oder Verbindungen desselben, zum Färben des Glases und zur Darstellung von Farben auf Porzellan, Fayence u. s. w. Es giebt kein einfacheres und sichereres Mittel, das Kobalt in irgend einer Verbindung nachzuweisen, als dieselbe vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz oder Borax zu schmelzen.

Mengt man Thonerdehydrat mit Kobaltoxydulhydrat, oder befeuchtet man Thonerde mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, so entsteht beim Erhitzen eine ausgezeichnet schön blaue Masse (siehe unten Thénard's Blau). Man benutzt aus diesem Grunde eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul zur Erkennung der Thonerde in Mineralien, indem man die Mineralien, mit jener Auflösung befeuchtet, vor dem Löthrohre erhitzt, natürlich nicht bis zum Schmelzen. Zinkoxyd wird unter gleichen Umständen durch salpetersaures Kobalt-

oxydul grün gefärbt (siehe unten Rinmann's Grün), und Magnesia schwach rosenroth.

Kobaltoxyd; Formel: Co_2O_3. Aequivalent: 83 oder 1037,5. — In 100: Kobalt 71,1, Sauerstoff 28,9.

Schmilzt man salpetersaures Kobaltoxydul, so scheiden sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen bald schwarzgraue Körner ab und es entsteht endlich eine feste stahlgraue Masse von Kobaltoxyd, welche jedoch hartnäckig Salpetersäure zurückhält und zur vollständigen Entfernung derselben fein zerrieben im Porzellantiegel erhitzt werden muss, bis nicht mehr rothe Dämpfe entweichen.

Wenn man durch Wasser, worin Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaures Kobaltoxydul suspendirt ist, Chlor leitet, so lange dies absorbirt wird, oder wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit Chlornatronauflösung, welcher Kalilauge zugesetzt worden ist, vermischt, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, der sich nach dem Aufkochen der Flüssigkeit leicht auf dem Filter auswaschen lässt und der nach Winckelblech der Formel: Co_2O_3, 3 HO, nach Hess (Pogg. Annalen Bd. 26, Seite 541) der Formel: $Co_2O_3 + 2\,HO$ entspricht. — Aus einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes, die durch Sauerstoffabsorption an der Luft braun gefärbt ist, schlägt Kali dasselbe Hydrat nieder (Winkelblech).

Nur mit einigen schwachen Säuren kann sich das Kobaltoxyd ohne Zersetzung verbinden, nach Beetz sogar nur mit Essigsäure, von den meisten wird es schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme, zersetzt, so dass Oxydulsalzlösungen entstehen. Man erkennt die Gegenwart von Kobaltoxyd in einer Auflösung an der braunen Farbe derselben und an den braunen Niederschlägen, welche darin durch Alkalien entstehen, auch dass beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor auftritt. Am beständigsten ist das essigsaure Kobaltoxyd, welches man durch Auflösen des feuchten Hydrats in Essigsäure erhält. Die braune, im verdünnten Zustande gelbe Lösung desselben kann ohne Desoxydation zum Sieden erhitzt werden, scheidet aber dabei Oxydhydrat aus. Blutlaugensalz erzeugt, wenn es nicht im Uebermaass zugesetzt wird, darin einen dunkelrothen Niederschlag, was für die Oxydlösungen sehr charakteristisch ist, indem, wie vorhin erwähnt, die Oxydullösung grün, die Oxyduloxydlösung aber blau dadurch gefällt werden.

Kobaltoxyduloxyd. Es existiren, wie schon früher gesagt, zwei Verbindungen der beiden Oxyde des Kobalts.

Ein Oxyduloxyd von der Formel: CoO, Co_2O_3, das ist Co_3O_4 (73,4 Kobalt, 26,6 Sauerstoff), also dem Magneteisen entsprechend, resultirt bei schwachem Glühen des Oxyds oder Oxydhydrats, des Oxydulhydrats, des kohlensauren und oxalsauren Kobaltoxyduls, sowohl an der Luft als auch in Sauerstoffgas (Hess, Beetz, Winkelblech, Rammelsberg), indess findet dabei, wenn die Temperatur zu hoch wird, theilweise Um-

wandlung in die folgende Verbindung Statt (Rammelsberg). Es ist ein schwarzes Pulver, das nach Winkelblech mit Oxalsäure eine intensiv grüne Verbindung giebt, aus welcher die Oxalsäure durch Kalksalze nicht entfernt werden kann und in deren Lösung Aetzkali einen braunen, kohlensaures Kali einen grünen, an der Luft braun werdenden, Niederschlag hervorbringt.

Die Verbindung: 4 CoO + Co_2O_3, das ist Co_6O_7 (76 Kobalt, 24 Sauerstoff), entsteht, wenn metallisches Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlensaures Kobaltoxydul, auch Kobaltchlorür, an der Luft stark geglüht werden, bis das Gewicht constant ist. Sie ist ein sammetschwarzes Pulver, sehr beständig, verändert sich nicht durch Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die aus dem Chlorür dargestellte Verbindung in Salzsäure leicht löslich, aber ohne Veränderung der Zusammensetzung.

Beetz hat diese Verbindung zur quantitativen Bestimmung des Kobalts bei Analysen empfohlen, nämlich angerathen, den erhaltenen Niederschlag von Oxydulhydrat an der Luft so lange zu glühen, bis sich das Gewicht nicht mehr verändert, und dann den Rückstand für dies Oxyduloxyd zu nehmen (100 entsprechen 96,5 Kobaltoxydul). Rammelsberg hat indess gefunden, dass weder beim Glühen von Oxydulhydrat, noch beim Glühen von kohlensaurem und oxalsaurem Oxydul im Platintiegel über der Spirituslampe, der Rückstand dieser Zusammensetzung entspricht, sondern dass entweder nur die vorige Verbindung Co_3O_4 oder ein Gemenge von beiden Oxyduloxyden erhalten wird. Er hält deshalb die Reduction zu Metall für nothwendig (Pogg. Annalen Bd. 78, Seite 93). Zu gleichem Resultat kamen auch H. Rose und Fremy (Pogg. Annalen Bd. 84, Seite 547; Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 83, Seite 230), von denen der Letztere ausserdem bemerkt, dass nicht das Oxydulhydrat, sondern ein Kobaltsalz reducirt werden müsse, weil jenes stets Alkali enthalte. (Das Alkali würde sich wohl nach der Reduction durch Wasser entfernen lassen O.)

Die Gegenwart von Kobaltoxyduloxyd in einer Lösung wird am besten an dem blauen Niederschlage erkannt, den Blutlaugensalz darin hervorbringt.

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Phosphor.

Schwefelkobalt. Es sind drei Verbindungen des Kobalts mit Schwefel gekannt, das Sulfuret: CoS, das Sesquisulfuret: Co_2S_3 und das Bissulfuret: CoS_2.

Kobaltsulfuret. Formel: CoS. — In 100: Kobalt 64,8, Schwefel 35,2.

Kobalt und Schwefel vereinigen sich in hoher Temperatur unter Feuererscheinung zu diesem Sulfurete, welches schmilzt und nach dem Erkalten eine graugelbe, metallglänzende, krystallinische Masse darstellt. — Glüht man Kobaltoxydul mit Schwefel und Alkali, so entsteht dasselbe Sulfuret und hat dann ein graphitähnliches Ansehen (Berzelius).

Durch Fällen der Auflösungen der Kobaltoxydulsalze mit Schwefelammonium oder der verdünnten Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul mit Schwefelwasserstoff wird es ebenfalls als schwarzer Niederschlag erhalten. Der Niederschlag löst sich auf Zusatz von Essigsäure und verdünnter Salzsäure nicht wieder auf (Scheidung des Kobalts vom Mangan), und selbst stärkere Säuren wirken nur wenig darauf (Unterschied von Eisensulfuret, Wackenroder).

Glüht man schwefelsaures Kobaltoxydul in Wasserstoffgas, so resultirt, unter Entweichen von Wasser und schwefliger Säure, ein Oxysulfuret: CoS, CoO, welches an verdünnte Säure das Oxydul abgiebt (Arfvedson).

Kobaltsesquisulfuret: Co_2S_3. — In 100: Kobalt 55,3, Schwefel 44,7.

Dieses Sulfuret findet sich in der Natur in licht stahlgrauen Octaëdern oder Cubooctaëdern krystallisirt, als Kobaltkies. Man erhält es durch Behandeln von Kobaltoxydhydrat mit Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme und durch Fällen einer Lösung des essigsauren Kobaltoxyds mit Schwefelwasserstoff.

Kobaltbissulfuret: CoS_2. Nach Setterberg wird dies Sulfuret erhalten, wenn man kohlensaures Kobaltoxydul mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte Schwefel, oder Kobaltoxydul mit dem 3fachen Gewichte Schwefel in einer Retorte erhitzt, bis der Ueberschuss von Schwefel abdestillirt ist, jedoch unter Vermeidung der Glühhitze. Es ist ein schwarzes glanzloses Pulver, das nur von concentrirter Salpetersäure und von Salpeter-Salzsäure angegriffen wird, und welches in der Glühhitze Schwefel giebt mit Zurücklassung von Sulfuret.

In dem wichtigen Kobalterze, welches den Namen Glanzkobalt führt, ist dies Sulfuret mit Arsenkobalt verbunden (Seite 3).

Selenkobalt. Wie mit Schwefel, schmilzt auch mit Selen das Kobalt zu dunkelgrauem, metallglänzendem Selenkobalt (Berzelius).

Phosphorkobalt. Wenn man auf glühendes Kobalt Phosphor wirft, oder 1 Thl. Kobalt mit 1 Thl. Phosphorsäure und $\frac{1}{16}$ Thl. Kohlenpulver glüht, oder wenn man ein Gemenge aus 7 Thln. Kobalt, 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarzpulver und 1 Thl. Kohle dem Gebläsefeuer aussetzt, so resultirt phosphorhaltiges Kobalt als geschmolzener, weisser, spröder Regulus.

Durch Erhitzen von Kobaltchlorür oder phosphorsaurem Kobaltoxydul in einem Strome Phosphorwasserstoffgas erhielt H. Rose schwarzes Phosphorkobalt, der Formel: Co_3P entsprechend.

Verbindungen mit den Halogenen.

Kobaltchlorür. Chlorkobalt. Formel: CoCl. — In 100: Kobalt 45,4, Chlor 54,6.

Durch Auflösen von Kobaltoxydulhydrat oder von kohlensaurem Ko-

baltoxydul in verdünnter Salzsäure erhält man eine rosenrothe Auflösung, welche bei vorsichtigem Verdampfen kleine rosenrothe Krystalle von wasserhaltigem Kobaltchlorür liefert. Beim weiteren Eindampfen färbt sich die Lösung blau und kann dann, nach Proust, blaue Krystalle von wasserfreiem Chlorür liefern; zur Trockne verdampft, bleibt eine blaue lockere Masse. Wird diese für sich oder besser in einem Strome von trockenem Chlorgas oder Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, so sublimiren bläuliche Krystallflitter des Chlorürs und diese bilden sich auch beim Erhitzen des Metalls in Chlorgas.

So leichtlöslich in Wasser das wasserhaltige Kobaltchlorür ist, so träg löslich sind die Krystallflittern des wasserfreien Chlorürs, sie erscheinen Anfangs fast unlöslich in Wasser, wie das Nickelchlorür und sublimirte Chromchlorid. An der Luft nehmen sie Feuchtigkeit auf, werden roth und lösen sich dann leicht auf. Die Farbenveränderung, welche die rothe Lösung des wasserhaltigen Kobaltchlorürs beim Verdampfen erleidet, beruht auf der Entziehung des Wassers. Daher wird die rothe Lösung auch blau durch Zusatz von concentrirten Säuren. Wenn in diesen Fällen anstatt der blauen Farbe eine grüne zum Vorschein kommt, so ist dies ein Zeichen der Gegenwart von Nickel oder Eisen, deren Chloride gelb sind.

Schreibt man mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkobalt auf Papier, so ist die Schrift wegen der äusserst blassrothen Farbe nicht sichtbar, erwärmt man aber das Papier, so entsteht aus dem wasserhaltigen rothen Chlorüre das wasserfreie blaue Chlorür und es erscheint dadurch die Schrift schön blau. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe wieder in Folge der Anziehung von Wasser (sympathetische Tinte Hellot's). Enthält diese Auflösung des Kobaltchlorürs Nickel oder Eisen, so erscheint die Schrift, aus vorhin angegebenem Grunde, schön grün. Wenn man in einer Baumlandschaft das Laub und Gras mit nickelhaltiger Kobaltchlorürlösung malt, so stellt dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur eine Winterlandschaft dar, nach dem Erwärmen aber eine Sommerlandschaft.

Das Kobaltchlorür absorbirt, nach H. Rose, 2 Aeq. Ammoniakgas, das entstehende Kobaltchlorür-Ammoniak ist röthlichweiss.

Kobaltchlorür-Chlorammonium (Ammoniumkobaltchlorür). — Das Doppelchlorür wird wie das Manganchlorür-Chlorammonium erhalten (II. 2, Seite 703), ist damit isomorph, hat aber nicht dieselbe Zusammensetzung, sondern die Formel: $AmCl + 2CoCl + 12aq.$, welche der Zusammensetzung der analogen Nickelverbindung entspricht, mit der es nicht isomorph ist (Heintz).

Kobaltchlorid: Co_2Cl_3, dem Kobaltoxyd entsprechend, ist höchst unbeständig. Man erhält es in Lösung, wenn man Kobaltoxydhydrat bei sehr niederer Temperatur mit Salzsäure übergiesst. Die braune Lösung dunstet aber sogleich Chlor ab und verwandelt sich in Chlorürlösung.

Kobaltbromür: $CoBr$, ist wie das Chlorür und Jodür zu erhalten.

Die wasserhaltigen Krystalle der Verbindung sind roth, das wasserfreie Salz ist blaugrün; das letztere absorbirt, nach Rammelsberg, 1. Aeq. Ammoniak, das entstehende Kobaltbromür-Ammoniak giebt, unter Ausscheidung grüner Flocken, eine braune Lösung. Eine solche entsteht auch durch Einwirkung der Luft auf eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Kobaltbromür.

Kobaltjodür: CoJ. Beim Zusammenbringen von metallischem Kobalt, Jod und Wasser entsteht eine rothe Lösung von Kobaltjodür, welche durch Verdampfen eine dunkelgrüne, zerfliessliche Masse liefert (Erdmann, Rammelsberg). Das wasserfreie Salz absorbirt, nach Rammelsberg, unter Erhitzung 1 Aeq. Ammoniak und wird rothgelb.

Kobaltfluorür: CoFl. Die Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in überschüssiger Flusssäure liefert beim Verdunsten, indem der Ueberschuss von Säure entweicht, eine röthliche Krystallrinde des Salzes: CoFl + 2HO. Dasselbe löst sich etwas schwierig in Wasser, leicht in flusssäurehaltigem Wasser; durch eine grosse Menge von Wasser, besonders beim Kochen damit, zerfällt es in Säure und ein basisches unlösliches Salz: 2 (CoFl + CoO) + HO (Berzelius). — Mit Fluorkalium und Fluorammonium giebt das Kobaltfluorür röthliche krystallisirbare Doppelfluorüre.

Kieselfluorkobalt: 3 CoFl + 2 $SiFl_3$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in Kieselflusssäure und Verdampfen der Lösung in rothen Prismen oder Rhomboëdern erhalten, deren Wassergehalt 7 Aeq. beträgt (Berzelius).

Kobaltcyanür: CoCy. — Nach Scheele verwandelt sich kohlensaures Kobaltoxydul beim Uebergiessen mit wässeriger Cyanwasserstoffsäure unter Aufbrausen in Kobaltcyanür. — Aus der Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul fällt wässerige Cyanwasserstoffsäure das Kobalt vollständig als Kobaltcyanür. Der braungelbe Niederschlag enthält 2 Aeq. Wasser (Zwenger). — Tröpfelt man zu der Auflösung eines Kobaltoxydulsalzes Cyankaliumlösung, so entsteht derselbe Niederschlag, er löst sich aber bei Ueberschuss von Cyankalium zu Kalium-Kobaltcyanür, wahrscheinlich: KaCy + CoCy; erwärmt man diese Lösung, so bildet sich in derselben die folgende Verbindung.

Kalium-Kobaltcyanid: 3 KaCy + $Co_2 Cy_3$; Kobalticyankalium: $Ka_3 (Cy_6 Co_2)$. — Dieses interessante, dem rothen Blutlaugensalze analoge Salz ist von L. Gmelin entdeckt worden. Eine neuere Untersuchung über dasselbe und über die entsprechenden Verbindungen verdanken wir Zwenger (Annal. d. Chem. u. Pharm, Bd. 62, Seite 157 ff.).

Nach Gmelin wird das Salz erhalten, wenn man Kobaltcyanür oder kohlensaures Kobaltoxydul mit Kalilauge übergiesst und Blausäure im Ueberschusse zusetzt. Nach Zwenger kann man Kobaltcyanür geradezu in Cyankalium lösen und erwärmen, also die Blausäure ganz vermeiden. Die Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle, welche durch Um-

krystallisiren zu reinigen sind. Enthalten die Krystalle Cyankalium oder kohlensaures Kali, so zerlegt man diese Salze durch Essigsäure und giebt dann Weingeist zu der Lösung; das essigsaure Kali bleibt gelöst, das Kalium-Kobaltcyanid scheidet sich in kleinen, vollkommen weissen, glänzenden Krystallen völlig rein und vollständig aus.

Beim Auflösen des Kobaltcyanürs in Cyankaliumlösung entwickelt sich, wenn die Luft ausgeschlossen ist, Wasserstoffgas, indem das Cyan von 1 Aeq. Cyankalium das Kobaltcyanür in Kobaldcyanid verwandelt, das Kalium dieses Cyankaliums aber auf Kosten des Sauerstoffs von Wasser zu Kali wird:

4 Ka Cy und 2 Co Cy und H O geben 3 Ka Cy, Co_2 Cy_3 und Ka O und H.

Hat die Luft freien Zutritt, so erfolgt die Oxydation des Kaliums durch den Sauerstoff der Luft.

Das Kalium-Kobaltcyanid krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in wasserfreien, durchsichtigen, plattgedrückten, achtseitigen Säulen, die mitunter einen Stich ins Gelbliche haben. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung zu einer dunkelolivengrünen Masse. Bei Luftabschluss entwickelt sich hierbei Cyan und Stickstoffgas und beim anhaltenden Glühen bleibt Cyankalium und Kohlenstoffkobalt zurück. Weder Kalilauge noch Quecksilberoxyd wirken zerlegend auf die Lösung; Salpetersäure und Schwefelsäure scheiden daraus Wasserstoff-Kobaltcyanid ab (siehe unten). Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Salz beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und schwefliger Säure; im Rückstande finden sich schwefelsaures Kobaltoxydul und schwefelsaures Ammon.

Die Constitution des Kalium-Kobaltcyanids ist völlig analog der Constitution des Kalium-Eisencyanids, des rothen Blutlaugensalzes, und die Ansichten über die Constitution dieses Salzes gelten deshalb auch für jenes Salz. Es kann namentlich betrachtet werden als das Haloidsalz eines zusammengesetzten Radicals, welches die Elemente von 6 Aeq. Cyan und 2 Aeq. Kobalt enthält, des Kobalticyans, Cy_6 Co_2, also als Kobalticyankalium: Ka_3 (Cy_6 Co_2), wie das rothe Blutlaugensalz als das Haloidsalz des Ferricyans: Cy_6 Fe_2 betrachtet werden kann. Für diese Ansicht spricht, dass das Kobalt in dem Salze nicht ohne vorhergegangene Zerstörung desselben durch die gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen ist, und dass Säuren daraus nicht Cyanwasserstoffsäure frei machen, wie es der Fall sein müsste, wenn das Salz Cyankalium enthielte.

Wasserstoff-Kobaltcyanid: 3 H Cy, Co_2 Cy_3; Kobalticyanwasserstoffsäure: H_3 (Cy_6 Co_2). Die Verbindung ist zuerst von Zwenger dargestellt worden. Vermischt man Auflösungen von Kalium-Kobaltcyanid und schwefelsaurem Kupferoxyd, so resultirt ein hellblauer Niederschlag von Kupfer-Kobaltcyanid: 3 Cu Cy, Co_2 Cy_3, welcher das beste Material zur Darstellung des Wasserstoff-Kobaltcyanids ist. Man rührt den gut ausgewaschenen feuchten Niederschlag in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit. Das Kupfer

2*

wird durch den Schwefel des Schwefelwasserstoffs in Schwefelkupfer verwandelt und der Wasserstoff tritt an die Stelle des Kupfers:

$3\,Cu\,Cy, Co_2\,Cy_3$ und $3\,HS$ geben $3\,H\,Cy, Co_2\,Cy_3$ und $3\,CuS$.

Das Wasserstoff-Kobaltcyanid, welches gelöst bleibt, kann durch Verdampfen der filtrirten Lösung krystallisirt erhalten werden.

Dampft man eine Lösung von Kalium-Kobaltcyanid mit einem Ueberschusse concentrirter Salpetersäure zur Trockne ein und zieht man den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so löst dieser Wasserstoff-Kobaltcyanid, während Salpeter und unzersetztes Kalium-Kobaltcyanid zurückbleiben.

Das Wasserstoff-Kobaltcyanid krystallisirt aus einer sehr concentrirten wässerigen Lösung in kleinen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Beim raschen Verdampfen seiner Lösung überzieht sich deren Oberfläche mit einer weissen, bisweilen etwas gelblichen Haut, die aus einem Gewebe von feinen Krystallnadeln besteht. Es reagirt und schmeckt stark sauer, neutralisirt die Basen vollständig, zerlegt Kohlensäure-Salze unter Aufbrausen und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Es hat also völlig den Charakter einer kräftigen Säure und wenn man das Kalium-Kobaltcyanid für das Haloidsalz des Radicals Kobalticyan nimmt, so ist es in der That die Wasserstoffsäure dieses Radicals, also Kobalticyanwasserstoffsäure. Wie die Darstellung zeigt, wird es von Weingeist gelöst.

Der Wassergehalt des krystallisirten Wasserstoff-Kobaltcyanids liess sich nicht genau bestimmen; bei 100° verliert es Wasser und es bleibt $3\,H\,Cy, Co_2\,Cy_3 + HO$. Bei höherer Temperatur entweicht Blausäure, es färbt sich gelblich; bei 190° wird es grün und bei 250° ist der Rückstand vollkommen blau. Bei noch stärkerem Erhitzen wird die blaue Farbe zerstört und es bildet sich endlich unter lebhaftem Funkensprühen eine voluminöse schwarze Masse von Kohlenstoffkobalt, in welcher sich der Kohlenstoff äusserst schwierig verbrennen lässt.

Das Wasserstoff-Kobaltcyanid zeigt grosse Beständigkeit; es wird selbst nicht durch rauchende Salpetersäure zerlegt; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure findet aber Zersetzung statt (Zwenger).

Natrium-Kobaltcyanid; $3\,Na\,Cy, Co_2\,Cy_3$; Kobalticyannatrium: $Na_3\,(Cy_6\,Co_2)$. — Zur Darstellung dieses Salzes neutralisirt man Wasserstoff-Kobaltcyanid (Kobalticyanwasserstoffsäure) genau mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt in langen Nadeln, ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Lufttrocken enthält es 4 Aeq. Wasser (Zwenger).

Ammonium-Kobaltcyanid: $3\,Am\,Cy, Co_2\,Cy_3$; Kobalticyanammonium: $Am_3\,(Cy_6\,Co_2)$. Das Salz wird wie das Natriumsalz durch Neutralisiren des Wasserstoff-Kobaltcyanids mit Ammoniak dargestellt. Es krystallisirt in farblosen, geschobenen, vierseitigen Tafeln, die sehr leicht in Wasser, auch etwas in Alkohol löslich sind. Zwenger fand darin 1 Aeq. Wasser (?).

Barium-Kobaltcyanid: $3\,BaCy, Co_2Cy_3$, Kobalticyanbarium: $Ba_3(Cy_6Co_2)$. Das Salz wird durch Neutralisiren von Wasserstoff-Kobaltcyanid mit kohlensaurem Baryt erhalten. Es krystallisirt in farblosen Prismen, ist in Wasser sehr löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle, welche an warmer Luft leicht verwittern, enthalten 22 Aeq. Wasser, von denen bei 100° 16 Aeq. weggehen (Zwenger).

Kobaltcyanürcyanid *): $3\,CoCy, Co_2Cy_3$; Kobalticyankobalt: $Co_3(Cy_6Co_2)$. — Diese Verbindung entspricht dem mit rothem Blutlaugensalze erhaltenen Berlinerblau. Sie fällt als hellrother Niederschlag nieder beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und Kalium-Kobaltcyanid oder Wasserstoff-Kobaltcyanid. Sie ist unlöslich in Wasser und Säure; concentrirte Säuren entziehen ihr Wasser und machen sie dadurch blau. Kalilauge scheidet Kobaltoxydul ab, Ammoniak löst sie theilweise mit röthlicher Farbe, es bleibt ein grünes Pulver zurück. Quecksilberoxyd wirkt nicht zerlegend. Bei 100° wird sie unter Wasserverlust blau. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält sie nach Zwenger 14 Aeq. Wasser. Die entwässerte blaue Verbindung nimmt an feuchter Luft aber rasch wieder Wasser auf und wird dadurch roth.

Kobalt-Eisencyanür und Kobalt-Eisencyanid. Kalium-Eisencyanür bringt in der Auflösung von Kobaltoxydulsalzen einen grünlichen Niederschlag hervor, der allmälig röthlichgrau wird; Kalium-Eisencyanid erzeugt einen braunrothen Niederschlag.

Kobaltrhodanür: $CoRh$; Sulfocyankobalt: $Co(C_2NS_2)$. — Beim Vermischen der wässerigen Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium fällt schwefelsaures Kali nieder und es entsteht eine blaue Lösung von Rhodankobalt, welche blaue Säulen des Salzes liefert, die an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit zerfliessen und sich fast farblos in Wasser lösen (Grotthuss). Die Lösung kann als sympathetische Tinte gebraucht werden. — Meitzendorff, welcher eine Lösung des Salzes durch Behandeln von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Rhodanwasserstoffsäure darstellte, fand zwar, dass dieselbe beim Verdampfen sich blau färbte, konnte aber keine Krystalle erhalten. Mit ammoniakhaltigem Wasser giebt das Salz eine braune Lösung von Kobaltrhodanür-Ammoniak, die theils zu blauen Krystallen, theils zu einer braunen pulverigen Masse eintrocknet.

Kobaltmellanür: $Co(C_6N_4)$, ist ein pfirsichblüthrother Niederschlag (Liebig).

---

*) Der Name für diese, den vorhergehenden Verbindungen völlig analoge Verbindung zeigt recht auffallend, wie unpassend die Namen für diese letzteren sind. Anstatt Barium-Kobaltcyanid müsste man richtig sagen. Bariumcyanür-Kobaltcyanid u. s. w.

Sauerstoffsalze der Kobaltoxyde.

Schwefelsaures Kobaltoxydul. Formel: CoO, SO_3. — In 100: Kobaltoxydul 48,37, Schwefelsäure 51,63.

Durch Behandeln von Kobalt, Kobaltoxydul oder kohlensaurem Kobaltoxydul mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine rothe Lösung des Salzes, welche, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, rothe Krystalle giebt, die, wie der Eisenvitriol, 7 Aeq. Wasser enthalten (44,8 Proc.) und auch die Form des Eisenvitriols besitzen. Sie schmecken wenig metallisch, lösen sich in 24 Thln. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es bleibt rosenrothes, wasserfreies Salz, dies entlässt auch in mässig starker Glühhitze die Schwefelsäure nicht, verhält sich also hierin wie das schwefelsaure Manganoxydul und unterscheidet sich dadurch vom schwefelsauren Eisenoxydul und Nickeloxydul. — Lässt man eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul bei 20 bis 30° C. krystallisiren, so enthalten die Krystalle nur 6 Aeq. Wasser und haben dann die Form der schwefelsauren Magnesia, welche denselben Wassergehalt besitzt (Mitscherlich).

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon bildet das schwefelsaure Kobaltoxydul rothe Doppelsalze, welche 6 Aeq. Wasser enthalten. Wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul absorbirt, nach H. Rose, 3 Aeq. Ammoniak.

Unterschwefelsaures Kobaltoxydul. Durch wechselseitige Zersetzung der Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefelsaurem Baryt entsteht eine Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen eine leichtlösliche, rosenrothe Krystallmasse von CoO, S_2O_5 + 6 aq. giebt (Heeren). Rammelsberg hat ein unterschwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak dargestellt (Pogg. Ann. 68. 295).

Schwefligsaures Kobaltoxydul. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich, in Wasser suspendirt, leicht beim Einleiten von Schwefligsäuregas. Aus der aufgekochten Lösung erhielt Muspratt beim Erkalten in verschlossenen Gefässen körnige Krystalle, der Formel CoO, SO_2 + 5 aq. entsprechend, während Rammelsberg beim Verdampfen der Lösung in einer Retorte in einem Strome Wasserstoffgas sehr kleine pfirsichblüthrothe Krystalle erhielt, deren Wassergehalt 3 Aeq. betrug. Durch Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit wurde das letztere Salz blau und löste sich theilweis mit rothbrauner Farbe; aus dieser Lösung schlug Alkohol ein gelbes krystallinisches Pulver nieder, worin Ammoniak und schweflige Säure enthalten waren und das wahrscheinlich Co_2O_3 enthielt, da es durch Kali braun gefärbt wurde. (Rammelsberg, Pogg. Ann. 67. 245 u. ff.)

Unterschwefligsaures Kobaltoxydul: CoO, S_2O_2 + 6 aq. Durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefligsaurem Strontian entsteht eine rothe Lö-

sung, die sich beim Verdampfen blau färbt und eine dunkelrothe Krystallmasse des Salzes liefert (Rammelsberg).

Selensaures Kobaltoxydul: CoO, SeO_3 gleicht dem Schwefelsäure-Salze und ist wie dies zu erhalten.

Selenigsaures Kobaltoxydul. — Das neutrale Salz: CoO, SeO_2 ist ein blassrothes, in Wasser unlösliches Pulver; das zweifach saure Salz: CoO, $2 SeO_2$ ist löslich in Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen einen purpurrothen Firniss (Berzelius).

Salpetersaures Kobaltoxydul: CoO, NO_5. — Das Salz wird mittelst Salpetersäure wie das Schwefelsäure-Salz dargestellt. Es krystallisirt schwierig in rothen Säulen, welche nach Millon 6 Aeq., nach Fremy 5 Aeq. Wasser enthalten, in feuchter Luft zerfliessen, schon unter 100° schmelzen und in hoher Temperatur erst Wasser, dann rothe salpetrige Dämpfe geben, mit Zurücklassung von schwarzem Kobaltoxyd. — In der völlig luftfreien Lösung des Salzes erzeugt Ammoniak einen blauen Niederschlag von basischem Salze: $6 CoO, NO_5 + 5 HO$, der an der Luft durch Oxydation grün, zuletzt gelb wird (Winkelblech).

Salpetrigsaures Kobaltoxydul. — Fischer beobachtete zuerst, dass eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in den Lösungen von salpetersaurem Kobaltoxydul und Kobaltchlorür einen schönen gelben Niederschlag hervorbringt. Er nahm denselben für salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali (Pogg. Annalen Bd. 74, S. 115). Später erhielt St. Evre denselben Niederschlag und untersuchte ihn genauer (Journ. für prakt. Chemie Bd. 54, S. 85; Bd. 58, S. 185). Er gleicht dem *jaune indien*, ist hochgelb und als Malerfarbe anwendbar. Unter dem Mikroskope erscheint er aus vierseitigen Prismen bestehend. Wasser löst sehr wenig davon, in Alkohol und Aether ist er unlöslich. Beim Erhitzen giebt er salpetrige Dämpfe mit Zurücklassung von salpetrigsaurem Kali und Kobaltoxyd. Kalilauge scheidet Kobaltoxyd daraus ab. St. Evre fand ihn nach der empirischen Formel: $2 (KaO\ CoO,\ N_2 O_8) + HO$ zusammengesetzt, nach welcher er entweder ein Untersalpetrigsäure-Salz oder eine Verbindung von Salpetersäure-Salz mit Salpetrigsäure-Salz ist. Die Entstehung desselben aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$CoO,\ NO_5 \text{ und } 2\,NO_5 \text{ und } 4\,(KaO,\ NO_3) \text{ geben } 3\,(KaO,\ NO_5) \text{ und } (KaO\ CoO,\ N_2 O_8) \text{ und } 2\,NO_2.$$

Da salpetrigsaures Kali in den Lösungen der Nickeloxydulsalze nicht einen analogen Niederschlag hervorbringt, so empfahl schon Fischer dies Salz zur Scheidung des Kobalts vom Nickel, und Stromeyer und Köttig haben die Anwendbarkeit desselben für diesen Zweck bestätigt (Journ. für prakt. Chemie Bd. 61, S. 33 und 41).

Chlorsaures Kobaltoxydul: CoO, ClO_5. — Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von chlorsaurem Baryt und schwefel-

saurem Kobaltoxydul entsteht eine Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen octaëdrische Krystalle giebt, die 6 Aeq. (32 Proc.) Wasser enthalten, zerfliesslich sind, sich auch in Alkohol leicht lösen, bei 50° C. schmelzen und schon bei 100° vollkommen zersetzt werden unter Ausgeben von Chlor, Sauerstoff, Wasser und Hinterlassung von reinem Kobaltoxyd (Wächter).

Bromsaures Kobaltoxydul: $CoO, BrO_5 + 6HO$ wird durch Auflösen von Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaurem Kobaltoxydul in wässeriger Bromsäure oder wie das vorhergehende Salz in hyacinthrothen Octaëdern erhalten, ist also mit demselben isomorph und zeigt auch im Allgemeinen dasselbe Verhalten. In erwärmter Ammoniakflüssigkeit löst es sich unter Abscheidung eines blauen, an der Luft sich grünenden Niederschlages zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich an der Luft braun färbt, und aus welcher bei hinreichender Concentration einige rothe Nadeln anschiessen, eine Verbindung von Bromsäure, Ammoniak, Kobaltoxyd und Wasser (Rammelsberg, siehe unten).

Jodsaures Kobaltoxydul. Durch Auflösen von feuchtem kohlensaurem Kobaltoxydul in warmer wässeriger Jodsäure, Erkalten der Lösung und Abdampfen der Mutterlauge, werden violette Krystallrinden des Salzes: $CoO, JO_5 + 9HO$ erhalten. Es löst sich in 148 Thln. kalten, 60 Thln. kochenden Wassers, giebt beim Erhitzen erst Wasser, dann Jod und Sauerstoff mit Zurücklassung von Oxyduloxyd in der Form des Salzes. Von Ammoniak wird es mit rothbrauner Farbe gelöst (Rammelsberg).

Kohlensaures Kobaltoxydul. — Wird die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gefällt, so entsteht, nach H. Rose, vorzugsweise die Verbindung $5CoO, 2CO_2 + 4HO$, das ist ein sogenanntes basisches Salz oder eine Verbindung von neutralem Salze mit Hydrat: $2(CoO, CO_2) + 3(CoO, HO) + HO$, (Kobaltoxydul 70, Kohlensäure 16,5, Wasser 13,5, bei 100° getrocknet) wie dies schon früher von Setterberg, Winkelblech und Beetz gefunden wurde. Die Verbindung tritt als rosenrother Niederschlag auf und widersteht mit einer gewissen Hartnäckigkeit der ferneren Zersetzung durch Wasser. Wird aber die chemische Masse des Wassers sehr vermehrt und Siedhitze angewandt, so wird noch mehr Kohlensäure deplacirt und es entsteht, nach H. Rose, die Verbindung: $CoO, CO_2 + 2(CoO, HO) + HO$; nach Beetz bei überschüssigem kohlensaurem Alkali die indigblaue Verbindung: $CoO, CO_2 + 3(CoO, HO) + HO$.

Giebt man zu der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes kohlensaures Ammon bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages und kocht man die hellrothe Lösung, so scheidet sich, nach Beetz, ebenfalls die erst erwähnte Verbindung aus. Sie löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und fällt beim Erhitzen dieser Lösung unverändert nieder. Berzelius meint, dass beim Verdunsten dieser Lösung möglicherweise das

neutrale koh ensaure Kobaltoxydul sich ausscheiden würde (siehe kohlensaure Magnesia).

Alle .durch kohlensaure Alkalien in Kobaltsalzlösungen erhaltenen Fällungen halten äusserst kartnäckig basische Verbindungen des angewandten Kobaltsalzes zurück und sind mühsam auszuwaschen.

Wird die Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, oder lässt man unter Umschwenken die erstere in die letztere fliessen, so entsteht ein voluminöser rosenrother Niederschlag, welcher sich nach mehrtägigem Stehen der Flüssigkeit in kleine rosenrothe Krystalle verwandelt. Dieselben sind eine Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxydul mit zweifach kohlensaurem Kali, entsprechend der Formel: $2 (CoO, CO_2) + KaO, 2 CO_2 + 9 HO$. Sie werden vom Wasser sogleich zersetzt. (H. Rose, Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 238 und 247.)

Wendet man anstatt der Lösung von zweifach kohlensaurem Kali, eine Lösung von anderthalbkohlensaurem Kali an (eine gekochte Lösung von zweifach kohlensaurem Kali), so entstehen deutliche Krystalle von kohlensaurem Kobaltoxydul-Kali: $CoO, CO_2 + KaO, CO_2 + 4 HO$ (Deville).

Lässt man eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul wie angegeben in eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natron fliessen, so resultirt eine dunkelviolette Flüssigkeit, aus welcher sich, unter Entfärbung derselben, Krystalle von kohlensaurem Kobaltoxydul-Natron mit verschiedenem Wassergehalte ausscheiden. Die helleren Krystalle sind rhombische Prismen und entsprechen der Formel: $CoO, CO_2 + NaO, CO_2 + 4 HO$; die dunkleren Krystalle sind Rhomboëder, dem Würfel ähnlich und enthalten 10 Aeq. Wasser. Beide Salze werden durch Wasser zersetzt (Deville). Durch Fällen der Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit zweifach kohlensaurem Natron erhielt H. Rose einenNiederschlag, welcher nicht krystallinisch wurde (vergl. auch Beetz a. o. a. O.).

Durch Fällung erhaltenes basiches kohlensaures Kobaltoxydul wird bei längerem Verweilen in einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natron dichter und hellrosenroth, ohne aufzuhören amorph zu sein. Es wird zu neutralem kohlensaurem Kobaltoxydul. Dieselbe Veränderung erleidet es durch längere Einwirkung von zweifach kohlensaurem Ammon. Bei Anwendung dieses Salzes entsteht zuerst eine stark gefärbte Lösung; aus dieser scheidet sich dann ein Doppelsalz in Blättchen aus, und dies ändert sich nach und nach in neutrales kohlensaures Kobaltoxydul um. Die Lösung wird dabei, selbst in verschlossenen Gefässen, entfärbt. Das auf letztere Weise erhaltene Salz fand Deville nach der Formel: $3 (CoO, CO_2) + 2 HO$ zusammengesetzt.

cPhosphorsaures Kobaltoxydul. Der hellrothe Niederschlag, welcher durch eine Lösung von phosphorsaurem Natron in der Lösung

der Kobaltoxydulsalze hervorgebracht wird, ist wahrscheinlich: $3\,CoO, {}_cPO_5$. Er löst sich mit rother Farbe in wässeriger Phosphorsäure und ist auch löslich in Ammoniak.

${}_a$Phosphorsaures Kobaltoxydul; Metaphosphorsaures Kobaltoxydul. Nur die Maddrell'sche Modification ist gekannt. Sie wird als ein unlösliches, schön rosenrothes Pulver erhalten, wenn man eine mit überschüssiger Phosphorsäure vermischte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul eindampft und in Platin auf 316°C. erhitzt. Die Formel ist: $CoO, {}_aPO_5$.

Phosphorigsaures Kobaltoxydul wird durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von phosphorigsaurem Ammoniak und Kobaltchlorür als schön rother Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen erst Wasser, dann Wasserstoffgas ausgiebt, indem er sich unter Erglimmen in Phosphorsäure-Salz verwandelt.

Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul. Durch Auflösen von frisch gefälltem Kobaltoxydulhydrat in der wässerigen Säure und Abdampfen der Lösung im Vacuo werden rothe verwitternde Octaëder des Salzes $CoO, PO + 8\,HO$ erhalten. Es ist mit dem Magnesiasalze isomorph, giebt beim Erhitzen Wasser und phosphorhaltiges Wasserstoffgas. Mit Salpetersäure eingedampft, hinterlässt es 71,7 Proc. metaphosphorsaures Kobaltoxydul: $CoO, {}_aPO_5$.

Borsaures Kobaltoxydul scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit Boraxlösung als hellrother Niederschlag aus, der zu einem blauen Glase geschmolzen werden kann.

Smalte. Es ist oben angeführt worden, dass das Kobaltoxydul dem Glase eine intensiv und schön blaue Farbe ertheilt. Ein mit Kobaltoxydul gefärbtes und dann gemahlenes Glas kommt unter dem Namen Smalte in den Handel und wird als blaue Farbe, vorzüglich zum Bläuen des Papiers und der weissen Zeuge benutzt. Durch das künstliche Ultramarin ist die Smalte in neuerer Zeit vielfach verdrängt worden.

Die Smalte wird in den sogenannten Blaufarbenwerken bereitet. Man benutzt dazu nicht das reine Kobaltoxydul, sondern die gerösteten Kobalterze (meistens Arsenkobalt), indem man diese in Tiegeln in einem Glasofen mit Quarz und Pottasche zusammenschmilzt. Das geschmolzene blaue Glas wird in Wasser geworfen, hinrauf zerstampft oder zerquetscht, schliesslich gemahlen und geschlämmt, und so in verschiedenen Graden der Feinheit erhalten. Das gröbere eckige Pulver kommt als Streublau in den Handel, das mittelfeine Pulver führt den Namen Couleur (*C*); das feinste Pulver wird Eschel (*E*) genannt. Je mehr Kobalt im Verhältniss zum Quarz und zur Pottasche angewandt wurde, desto dunkler ist die Smalte, je reiner die angewandten Kobalterze waren, desto reiner blau ist dieselbe. Der relative Kobaltgehalt wird durch *F*, *M* und *O* (Fein, Mittel, Ordinär) bezeichnet. *FE* ist feine

Eschel; *O C* ist ordinäre Couleur. *FFFFC* ist sehr feine (kobaltreiche) Couleur u. s. w.

Kommen in den Kobalterzen Nickel, Kupfer, Silber u. s. w. vor, so sammelt sich beim Schmelzen der Smalte am Boden des Tiegels ein Arsen, Nickel u. s. w. enthaltener Regulus an, welcher Kobaltspeisse genannt und mit Vortheil auf Nickel verarbeitet wird. Kommt auch Wismuth in den Erzen vor, so befindet sich unter der Speisse metallisches Wismuth. Da das Nickeloxydul der Schönheit der Farbe der Smalte grossen Eintrag thut, so muss man bei der Verarbeitung nickelhaltiger Kobalterze auf Smalte dahin trachten, dass alles Nickel als Speisse abgeschieden wird. Dies geschieht, wenn eine hinreichende Menge von Arsen vorhanden ist, um mit dem Nickel Arsennickel zu bilden, und wenn in den gerösteten Kobalterzen die Metalle nicht vollständig in Oxyde verwandelt sind. Es werden dann die leicht oxydirbaren Metalle, zu denen das Kobalt und Eisen gehören, durch den Sauerstoff der leicht reducirbaren Metalloxyde, z. B. durch den Sauerstoff des Nickeloxyds, Kupferoxyds u. s. w., oxydirt, und also die Metalle der letzteren in Verbindung mit Arsen als Speisse abgeschieden. Man röstet daher die Erze, welche Nickel, Kupfer u. s. w. enthalten, nicht bis zur vollständigen Oxydation der Metalle, und erhält so beim Schmelzen das Nickel, Wismuth, Kupfer und Silber reducirt als Speisse. Wenn das Erz zu wenig geröstet angewendet würde, so würde in der Speisse auch Kobalt enthalten sein, also ein Verlust an Farbstoff stattfinden. Das Vorkommen einer geringen Menge von Kobalt in der Speisse ist immer ein sicheres Zeichen, dass die bei derselben gefallene Smalte frei von Nickeloxydul ist, indem Arsenkobalt und Nickeloxydul, wenn sie in der geschmolzenen Masse zusammentreffen, sich zu Arsennickel und Kobaltoxydul zersetzen.

Wie verschieden die Zusammensetzung der Smalte sein kann, ergiebt sich aus den folgenden Analysen Ludwigs.

	I. Modumer höhere Couleur	II. Deutsche hohe Eschel	III. Deutsche grobe blasse Couleur.
Kieselsäure	70,86	66,20	72,12
Kali und Natron	21,41	16,31	20,04
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Thonerde	0,43	8,64	1,80
Eisenoxydul	0,24	1,36	1,40
Arsensäure	Spur	—	0,08
Wasser und Kohlensäure	0,57	0,92	0,46

Die Sorte III. erhielt auch 1,9 Kalk. Man erkennt, dass die Smalte ein durch Kobaltoxydul gefärbtes Wasserglas darstellt. In der That nimmt Wasser davon geringe Mengen von kieselsaurem und kohlensaurem Alkali auf, und auch bei dem Zermahlen und Schlämmen derselben, gehen diese Salze sowie arsensaures Kali in Lösung. Von dem Gehalte

an kieselsaurem und kohlensaurem Kali und der dadurch bedingten hygroskopischen Beschaffenheit hängt die Eigenschaft der Smalte ab, sich zu ballen. Auch erscheint sie dadurch satter gefärbt und erhält sie die Fähigkeit, länger in Wasser suspendirt zu bleiben. In den gröberen Sorten kommen Partikelchen von Speisse vor.

Die Smalte ist, wie leicht einzusehen, eine sehr beständige Farbe; sie eignet sich vortrefflich zur Wassermalerei auf Mauerwerk und besonders zur Malerei mit Wasserglas. Wegen ihrer Härte macht sie die Federn sehr bald stumpf, mit denen man auf Papier schreibt, das dadurch gebläut ist. Beim Verbrennen verbreitet solches Papier den bekannten arsenikalischen Geruch, weil die Smalte stets arsenhaltig ist. Da das Arsen von der eingemengten Speisse und von arsensaurem Kali herrührt, diese aber bei der Darstellung der feineren Sorten, der Eschel, am vollständigsten entfernt werden, so ist der Gehalt an Arsen in den feinsten Sorten am geringsten. Von dem Ultramarin unterscheidet sich die Smalte leicht dadurch, dass sie beim Uebergiessen mit Säure die Farbe behält, während das Ultramarin dadurch mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt wird (II. 2. S. 594). Eine interessante Abhandlung über die Smalte von Ludwig findet sich im Journ. für prakt. Chem. Bd. 51, S. 129 u. ff.).

Thénard's Blau; *Bleu Thénard*; Kobaltultramarin. Erhitzt man ein Gemenge von Thonerde oder Thonerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul, so erhält man, je nach dem Verhältniss der angewandten Substanzen und je nach der Temperatur, eine mehr oder weniger schön und dunkel blaue Masse, welche unter dem Namen Thénard's Blau oder Kobaltultramarin in den Handel gebracht worden ist, und als Surrogat für das ächte Ultramarin dient. Auch diese ausgezeichnet schöne, höchst beständige, aber theure blaue Farbe, welche indess, wie alle Kobaltfarben, bei Licht violett erscheint, ist durch das künstliche Ultramarin für viele Fälle entbehrlich gemacht worden.

Zur Darstellung des Thénard'schen Blau mengt man frisch gefällte, feuchte, hydratische Thonerde mit ebenfalls frisch gefälltem, feuchtem phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul, trocknet das Gemenge und erhitzt es einige Zeit bei Rothglühhitze. Nach Trommsdorf soll schon das Erhitzen in einer Porzellanschale bei 112 bis 125° C. ausreichen.

Auch Kobaltoxydulhydrat und kohlensaures Kobaltoxydul mit Thonerdehydrat gemischt und stark geglüht, geben eine blaue Masse, und es ist bekannt, dass man durch eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul die Thonerde in Mineralien erkennen kann. (Lauyet, Journ. für prakt. Chem. Bd. 47, S. 403.)

Rinmann's Grün. Wie das Kobaltoxydul mit der Thonerde eine Verbindung von schön blauer Farbe giebt, so giebt dasselbe mit Zinkoxyd eine schön grüne Verbindung, welche unter dem Namen Rinmann's

Grün bekannt ist, auch wohl als grüner Zinnober in den Handel kommt *). Zur Bereitung desselben wird eine eisenfreie Zinkoxydlösung, welcher man eine reine Kobaltoxydullösung zugegeben hat, durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht, oder es wird eine gemischte Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd und Kobaltoxydul zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht.

Von der quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kobalts wird bei dem Nickel die Rede sein.

Ammoniakhaltige Kobaltsalze; Kobaltiaksalze Fremy's. — Genth beobachtete zuerst, dass aus einer reichlich mit Salmiak vermischten Lösung von Kobaltchlorür oder schwefelsaurem Kobaltoxydul, wenn dieselbe mit Ammoniak übersättigt wird und dann 4 bis 5 Wochen an der Luft stehen bleibt, auf Zusatz von Salzsäure und Kochen ein carminrothes pulvriges Salz sich ausscheidet und dass in der Mutterlauge ein zweites, orangefarbenes Salz enthalten ist. Genth erkannte auch im Allgemeinen den Charakter dieser Salze, wenigstens des rothen, welches allein er näher untersuchte; er nahm nämlich darin eine gepaarte Verbindung an, welche die Rolle eines Metalles spielt. Diese gepaarte Verbindung ist nach ihm: $Co_2\,O_3, \frown 3\,H_4\,N$, Kobaltoxydammonium; das rothe Salz: $Co_2\,O_3, \frown 3\,H_4\,N, Cl$, die Chlorverbindung, Chlorkobaltoxydammonium. Durch Behandeln der Chlorverbindung mit Silberoxyd resultirte eine purpurrothe stark alkalische Flüssigkeit, welche die Sauerstoffverbindung, die Base, das Kobaltoxydammoniumoxyd enthielt, die sehr leicht in Ammoniak und schwarzes Kobaltoxyd zerfiel, und durch Wechselzersetzung der Chlorverbindung mit verschiedenen Silbersalzen stellte er Sauerstoffsalzee diesr Base dar. Platinchlorid fällte aus der Lösung der Chlorverbindung ein krystallisirbares Doppelchlorid, 33,8 Proc. Platin, 42,6 Proc. Chlor enthaltend. (Pharm. Centralbl. 1851, S. 417; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 275.)

Nachdem diese Untersuchungen von Genth bekannt worden waren, zeigte Fremy an, dass er sich ebenfalls mit den durch Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltsalze entstehenden Verbindungen beschäftige, und bald darauf veröffentlichte Claudet eine Untersuchung über das rothe Salz und einige Doppelsalze (Pharmac. Centralbl. 1851, S. 865; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 278). Claudet stellte das Salz auf dieselbe Weise wie Genth dar; er erhielt es durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser (Wasser allein zersetzt es ziemlich schnell) in kleinen rosenrothen Octaëdern. Die Analyse ergab ihm: $Co_2\,H_{16}\,N_5\,Cl_3$, nach welcher Wasserstoff und Stickstoff nicht in dem Verhältnisse wie im Ammoniak darin vorkommen. Auf die Resultate dieser Analyse baute er nun verschiedene Ansichten über die Constitution des Salzes, die übergangen werden können, weil Untersuchungen

*) Der gewöhnliche grüne Zinnober des Handels ist indess Chromoxyd oder ein Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb.

von Fremy und Gregory gezeigt haben, dass Wasserstoff und Stickstoff darin in dem Verhältnisse, wie im Ammoniak, enthalten sind. Fremy giebt ihm die Formel: $Co_2 Cl_3$, $5 H_3 N$, HO (siehe unten). Gregory die Formel: $Co_2 Cl_3$, $5 H_3 N$, welche sich von der Claudet's nur durch ein Minus von 1 Aeq. H unterscheidet. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 125, wo von Gregory irrigerweise gesagt ist, dass seine Formel mit der von Claudet übereinstimme.)

Das oben erwähnte gelbe Salz fanden Fremy, Gregory und Rogojsky übereinstimmend nach der Formel: $Co_2 Cl_3$, $6 H_3 N$ zusammengesetzt (a. a. O. und Pharm. Centralbl. 1852, S. 270).

Von Fremy sind nun später die interessanten Resultate seiner ausführlichen Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze ausführlich mitgetheilt worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 227 u. ff. und S. 289 u. ff.). Die Erscheinungen, welche sich beim Zugeben von Ammoniakflüssigkeit zu Kobaltsalzlösungen zeigen, sind sehr verwickelt und verschieden nach der Art der Salze, der Concentration der Lösungen und je nachdem die Luft Zutritt hat oder nicht.

Wird ein lösliches Kobaltsalz, wie das essigsaure, schwefelsaure Kobaltoxydul oder das Chlorür, in einer grossen Menge Wasser gelöst, durch Ammoniakflüssigkeit zersetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün oder blau; bald trübt sie sich und entfärbt sich vollständig, indem sich ein schön grüner Niederschlag ausscheidet. Hat man der Flüssigkeit nicht einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt, so enthält das Filtrat oft keine Spur von Kobalt und wird es von Schwefelammonium nicht gefällt. Die grünen Niederschläge, welche sich bei dieser Reaction bilden, sind basische Kobaltsalze, die sich in Säuren oder einem Ueberschusse von Ammoniak lösen.

Werden Kobaltsalze bei Ausschluss der Luft mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt, so geben sie Doppelverbindungen von Ammoniak und Kobaltoxydulsalzen, welche im Allgemeinen hellrosenroth und oft durch schöne Krystallisation ausgezeichnet sind. So giebt das ammoniakalische Kobaltchlorür ein in sehr deutlichen und grossen Octaëdern krystallisirendes Salz. Diese Salze absorbiren Sauerstoff und färben sich dabei braun; sie lösen sich ohne Zersetzung in Ammoniak, aber durch Wasser werden sie sogleich zersetzt und geben sie Niederschläge von basischen Salzen. Fremy nennt diese Verbindungen Ammoniakobalt-Salze.

Wird ein in Ammoniak gelöstes Kobaltsalz dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so absorbirt die Lösung rasch Sauerstoff, färbt sich braun und enthält dann neue Salze, in denen die Säuren durch Basen gesättigt sind, welche aus Kobalt, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, und welche alle mehr Sauerstoff enthalten als das Kobaltoxydul. Wasserstoff und Stickstoff finden sich darin in dem Verhältnisse wie im Ammoniak, Kobalt und Sauerstoff in dem Verhältnisse wie im Oxyd: $Co_2 O_3$

oder in dem nicht isolirten Superoxyd: CoO_2. **Fremy** nennt diese Salze im Allgemeinen überoxydirte Ammoniakobaltsalze.

Dasselbe Kobaltsalz kann bei Gegenwart von Sauerstoff und Ammoniak mehrere überoxydirte Ammoniakobaltsalze bilden, welche untereinander durch die verschiedenen darin enthaltenen Mengen Sauerstoff und Ammoniak verschieden sind. Dieses Wechselnde der Zusammensetzung giebt diesen neuen Reihen von Salzen grosses Interesse, aber es erschwert auch häufig ihre Untersuchung in hohem Grade, indem sich mehrere dieser Salze gleichzeitig bilden, die dann nur schwierig getrennt werden können, weil sie durch Wasser Zersetzung erleiden.

Es ist merkwürdig, dass sich das Kobaltoxydul unter dem Einflusse von Ammoniak höher oxydirt, wie eine organische Substanz, und dass dann das entstandene höhere Oxyd mit den Elementen des Ammoniaks verbunden bleibt. Dieses Verhalten ist gewissermaassen charakteristisch für das Kobalt; es zeigt sich nicht bei dem übrigens so ähnlichen Nickel. Die Oxydule von Eisen und Mangan absorbiren in ammoniakalischer Lösung ebenfalls Sauerstoff, aber die entstehenden Oxyde treten nicht mit Ammoniak in Verbindung, sondern scheiden sich aus.

Vor der speciellen Betrachtung der verschiedenen Reihen der überoxydirten Ammoniakobaltsalze mag das folgende Allgemeine über die Art und Weise ihrer Entstehung gesagt werden.

Wenn eine ammoniakalische Kobaltsalzlösung der Luft ausgesetzt wird, so bilden sich krystallisirbare Salze von olivenbrauner Farbe, welche die merkwürdige Eigenschaft haben, sich in Berührung mit Wasser unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas zu zersetzen. Nach diesem Verhalten hat sie **Fremy** Oxykobaltiaksalze genannt. Das Wort Kobaltiak soll an Ammoniak erinnern.

Die Oxykobaltiaksalze geben bei der Zersetzung durch reines oder besser angesäuertes Wasser eine neue Reihe von Salzen, die durch schöne gelbe Farbe ausgezeichnet sind. **Fremy** hat ihnen deshalb den Namen Luteokobaltiaksalze gegeben.

Die Ammoniakobaltsalze werden alle bei längerem Verweilen an der Luft braun; es entstehen Salze welche **Fremy** Fuskobaltiaksalze genannt hat.

Die ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze zersetzen sich bei Zutritt der Luft und unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Ammoniaksalz entsteht eine Reihe von Salzen, welche lebhaft, im Allgemeinen ins Rothe oder Rosenfarbene sich neigend, gefärbt sind. Diese Verbindungen sind von **Fremy** Roseokobaltiaksalze genannt worden.

Es sind hiernach zu unterscheiden:

Ammoniakobaltsalze
Oxykobaltiaksalze
Luteokobaltiaksalze
Fuskobaltiaksalze
Roseokobaltiaksalze

} Ueberoxydirte Ammoniakobaltsalze (Oxykobaltiaksalze, Luteokobaltiaksalze, Fuskobaltiaksalze, Roseokobaltiaksalze).

Ammoniakobaltsalze. Diese Salze entstehen durch Verbindung des Ammoniaks mit den löslichen oder unlöslichen Kobaltoxydulsalzen. H. Rose hat solche Salze dargestellt, indem er gepulverte Kobaltsalze der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzte. Fremy erhielt sie durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Kobaltsalze bei Luftausschluss.

Die Salze sind oft krystallisirbar und fast immer hellrosenroth gefärbt. Man kann sie aus Ammoniakflüssigkeit ohne Zersetzung krystallisiren lassen, aber durch reines Wasser werden sie sogleich zerstört, unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung eines unlöslichen basischen Salzes. Geht diese Zersetzung bei Ausschluss der Luft vor und in ausgekochtem Wasser, so entsteht ein bläuliches basisches Salz, welches Kobaltoxydul enthält; erfolgt die Zersetzung in lufthaltigem Wasser, so ist das basische Salz grünlich und enthält dann ein sauerstoffreicheres Oxyd, vielleicht das Oxyduloxyd: $Co_3\,O_4$.

Salpetersaures Amoniakobalt. Giebt man bei Ausschluss der Luft einen Ueberschuss von Ammoniak zu einer sehr concentrirten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, so löst sich der Anfangs entstehende grüne oder blaue Niederschlag von basischem Salze zu einer carminrothen Flüssigkeit, aus welcher sich fast sogleich rosenrothe Krystalle von salpetersaurem Ammoniakobalt ausscheiden.

Das Salz muss sehr rasch mit Ammoniakflüssigkeit abgewaschen werden, weil es durch den Sauerstoff der Luft braun gefärbt wird, dann muss man es zuerst zwischen Fliesspapier und schliesslich im Vacuo trocknen. Es ist rosenroth, vollkommen geruchlos. Durch Wasser wird es zersetzt; das grüne basische Salz, welches sich zuerst ausscheidet, löst sich später in dem ammoniakalischen Wasser. Alkalien entwickeln aus dem Salze Ammoniak und geben einen Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat. Beim Erhitzen wird es plötzlich zersetzt, als Rückstand bleibt Oxyduloxyd: $Co_3\,O_4$, das ist $Co\,O$, $Co_2\,O_3$. Die Analyse führte zu der empirischen Formel: $Co\,O$, $N\,O_5$, $3\,H_3\,N$, $2\,H\,O$.

Ammoniakobaltchlorür. Dieses Salz wird aus dem Kobaltchlorür auf gleiche Weise wie das Salpetersäure-Salz dargestellt. Die concentrirte Lösung des Kobaltchlorürs giebt auf Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak eine rosenrothe Flüssigkeit, in welcher sich kaum gefärbte octaëdrische Krystalle bilden, die in einigen Tagen ein beträchtliches Volumen erhalten. Man muss sie mit Ammoniakflüssigkeit abwaschen und im Vacuo trocknen. Ammoniakflüssigkeit löst das Salz, Wasser zersetzt es. Die Analyse ergab die Formel: $Co\,Cl$, $3\,H_3N$, HO.

Das schwefelsaure Ammoniakobalt konnte nicht krystallisirt erhalten werden; es bildet sich wie die vorigen Salze.

Auch die unlöslichen Kobaltoxydulsalze, so das kohlensaure, oxalsaure, phosphorsaure Kobaltoxydul gaben analoge Salze.

Oxykobaltiaksalze. Diese Salze entstehen bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösungen der Ammoniakobaltsalze. Die zuerst

rosenfarbene Lösung wird unter Sauerstoffabsorption braun und bedeckt sich oft mit einer krystallinischen Schicht eines Oxykobaltiaksalzes.

Die Salze sind im Allgemeinen in ammoniakalischer Flüssigkeit wenig löslich; sie sind olivenfarbig; ihre charakteristische Eigenschaft ist, wie oben erwähnt, dass sie von kaltem, noch rascher von warmem Wasser unter Aufbrausen und Entwickelung von reinem Sauerstoffgase zersetzt werden. Während dieser Zersetzung wird die Flüssigkeit stark ammoniakalisch und es scheidet sich ein grünes basisches Salz aus, dessen Base das Oxyduloxyd: Co_3O_4 ist. Dieses basische Salz kann unter Einfluss des Sauerstoffs der Luft sich in der ammoniakalisch gewordenen Flüssigkeit auflösen und eine braune Lösung geben.

Salpetersaures Oxykobaltiak. Setzt man eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul der Luft aus, so bedeckt sie sich mit einer krystallinischen Schicht, welche aus kleinen glänzenden, im feuchten Zustande braunen Prismen des Salzes besteht. Die Krystalle werden beim Trocknen im Vacuo oft oberflächlich grün, was von einer durch die Feuchtigkeit herbeigeführten Veränderung herrührt.

In warmer ammoniakalischer Flüssigkeit löst sich das Salz und scheidet sich aus dieser Lösung in oft ziemlich grossen Prismen ab. Durch reines Wasser wird es, wie oben angegeben, zersetzt. Es ist zerfliesslich und muss unter Luftausschluss aufbewahrt werden. Auf 200° C. erhitzt, entwickelt es Ammoniak, Wasser und röthliche Dämpfe und lässt einen schwarzen Rückstand von Kobaltoxyduloxyd: Co_3O_4.

Schwefelsäure entwickelt daraus Sauerstoff, bildet schwefelsaures Ammon und schwefelsaures Kobaltoxydul. — Schweflige Säure wird durch das Salz in Schwefelsäure umgewandelt. — Salzsäure giebt damit Chlor, Chlorammonium und Kobaltchlorür. — Schwefelwasserstoff entwickelt Sauerstoff und bildet einen Niederschlag von Kobaltsulfuret — Oxalsäure wird durch das Salz nicht zu Kohlensäure oxydirt. — Wässeriges Kali entwickelt in der Kälte Sauerstoff und bildet zuerst eine braune Flüssigkeit, welche bei der geringsten Erwärmung Ammoniak entwickelt und Kobaltoxyd: Co_2O_3 ausscheidet.

Die letztere Reaction, dass Kali aus dem Salze unter Sauerstoffentwickelung Kobaltoxyd: Co_2O_3 abscheidet, zeigt an, dass dasselbe mehr Sauerstoff enthält, als dieses Oxyd. Man kann darin entweder das Oxyd: CoO_2 annehmen oder man kann annehmen, dass die Base desselben aus Kobalt, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht und dass der Sauerstoff in grösserer Menge als zur Verwandlung des Metalls in Oxyd vorhanden ist. Weniger glaublich erscheint es, dass die Sauerstoffentwickelung von dem Vorhandensein von H_2N herrühre, welche Verbindung mit Wasserstoff aus Wasser Ammoniak bilde und den Sauerstoff des Wassers frei mache. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel: Co_2O_4, $2NO_5$, $5H_3N$, $2HO$, oder $2(CoO_2, NO_5)$, $5H_3N$, $2HO$.

Schwefelsaures Oxykobaltiak. Die Darstellung dieses Salzes hat Schwierigkeiten. Man kommt am besten zum Ziele, wenn man

auf folgende Weise operirt. Man bringt Ammoniakflüssigkeit in einen Kolben und fügt Krystalle von schwefelsaurem Kobaltoxydul hinzu, welche sich langsam lösen. Wird nun der Kolben von Zeit zu Zeit geöffnet, um die ihres Sauerstoffs beraubte Luft durch frische Luft zu ersetzen, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit allmälig mit ziemlich grosen Krystallen von schwefelsaurem Oxykobaltiak.

Das Salz krystallisirt in olivenfarbenen Prismen, verhält sich übrigens wie das vorige Salz. Es wurde dafür die Formel: Co_2O_4, $2SO_3$, $5H_3N$, $3HO$ gefunden, oder: $2(CoO_2, SO_3)$, $5H_3N$, $3HO$.

Salzsaures Oxykobaltiak. Wird die Lösung der Chlorverbindung des Ammoniakobalts der Luft ausgesetzt, so erfolgt rasche Absorption von Sauerstoff, die Flüssigkeit färbt sich braun, aber es scheidet sich kein Oxykobaltiaksalz aus. Indessen enthält die Flüssigkeit gewiss ein solches Salz, da sie beim Sieden Sauerstoff entwickelt. Giebt man zu derselben Salmiak, so scheiden sich kleine gelbe Prismen aus, welche wahrscheinlich das Salz sind.

Luteokobaltiaksalze. Diese Salze entstehen auf manchfach verschiedene Weise. Lässt man verdünnte Lösungen der Ammoniakobaltsalze an der Luft stehen, so erhält man gelbe Krystalle aus Luteokobaltiaksalzen. Es können sich in den verdünnten Lösungen keine Oxykobaltiaksalze bilden, weil diese durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man daher krystallisirte Oxykobaltiaksalze mit einer kleinen Menge Wasser, so scheiden sich aus der entstehenden braunen Flüssigkeit nach einigen Tagen gelbe Krystalle ab.

Die braunen Auflösungen, welche durch Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Ammoniakobaltsalze entstehen, geben bei Behandlung mit verdünnten Säuren Luteokobaltiaksalze.

Endlich werden auch Luteokobaltiaksalze erhalten, wenn man Roseokobaltiaksalze, die nur 1 Aeq. Ammoniak weniger enthalten, mit Ammoniakflüssigkeit sieden lässt.

Die Luteokobaltiaksalze sind oft sehr schön gelb, krystallisiren leicht, zeigen ziemliche Beständigkeit und widerstehen einige Zeit lang der Einwirkung des siedenden Wassers. Man kann sie, rasch arbeitend, in siedendem Wasser lösen und durch Umkrystallisiren reinigen.

Verdünnte Säuren fällen die Salze aus ihren Lösungen krystallinisch. — Siedendes Kali entwickelt Ammoniak und scheidet Kobaltoxydhydrat: Co_2O_3, HO aus. — Gelbes Blutlaugensalz, Jodkalium und Platinchlorid bringen in den Lösungen einen gelben Niederschlag hervor. — Schwefelammonium fällt schwarzes Sulfuret. — Beim Erhitzen geben die Salze Ammoniak aus, mit Zurücklassung von Kobaltoxyd: Co_2O_3 und Kobaltsalz.

Beim Behandeln von schwefelsaurem Luteokobaltiak mit Baryt wird Luteokobaltiak frei, welches löslich, schön gelb und stark alkalisch ist, und sich erst beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Salpetersaures Luteokobaltiak. Fremy erhielt das Salz

durch Aussetzen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniakobalt an die Luft; ferner durch Zersetzung von salpetersaurem Oxykobaltiak mittelst Wasser und endlich durch wiederholtes Decantiren der Flüssigkeiten, aus denen sich zuerst salpetersaures Oxykobaltiak abscheidet. Die zuerst entstehenden Krystalle sind reines Oxykobaltiaksalz; vom zweiten Tage an erhält man Gemenge von Oxykobaltiak- und Luteokobaltiak-Salz, nach drei bis vier Tagen ist die krystallinische Substanz fast reines salpetersaures Luteokobaltiak. Die erhaltenen Krystalle werden aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das Salz krystallisirt in kleinen gelben Tafeln von der Farbe des Musivgoldes. Beim Erhitzen wird es plötzlich mit einer Art von Detonation zersetzt; es entwickeln sich röthliche Dämpfe, Ammoniak, Wasser und es bleibt Kobaltoxyd zurück. Säuren scheiden es aus seiner wässerigen Lösung ab. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: Co_2O_3, $3NO_5$, $6H_3N$; nach welcher es die Elemente von 1 Aeq. neutralem salpetersaurem Kobaltoxyd und 6 Aeq. Ammoniak enthält.

Schwefelsaures Luteokobaltiak. Verdünnt man eine Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustande schwefelsaures Oxykobaltiak liefert, so scheiden sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle von schwefelsaurem Luteokobaltiak daraus ab. — Wird der rothe krystallinische Niederschlag, welcher beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Oxykobaltiak mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten wird (siehe unten), mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so resultirt schwefelsaures Luteokobaltiak. — Auch durch Sieden von schwefelsaurem Roseokobaltiak (siehe später) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, lässt sich das Salz darstellen.

Das Salz ist schön orangegelb und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Salpetersäure-Salzes. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: Co_2O_3, $3SO_3$, $6H_3N$, $4HO$.

Salzsaures Luteokobaltiak (Luteochlorokobaltiak). Setzt man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür etwa einen Monat lang der Luft aus, so sieht man oft in der Flüssigkeit ein sehr schönes granatrothes Salz sich bilden, welches sich in voluminösen Octaëdern ausscheidet, deren Farbe an rothes Blutlaugensalz erinnert. Dies Salz ist das salzsaure Luteokobaltiak.

Sicherer wird es erhalten, wenn man eine Lösung von ammoniakalischem Kobaltchlorür, die der Luft ausgesetzt worden war, in der Kälte mit einem Ueberschusse von Salzsäure behandelt, oder mit gepulvertem Salmiak. Es scheidet sich dann in kleinen gelben Krystallen aus.

Das Salz löst sich langsam in kaltem Wasser; siedendes Wasser zersetzt es unter Ausscheidung von Kobaltoxyd: Co_2O_3 und Entwickelung von Ammoniak. Alkalien beschleunigen diese Zersetzung. Die Analyse führte zu der Formel: Co_2Cl_3, $6H_3N$.

Man erkennt, dass das salzsaure Luteokobaltiak das im Eingang dieses Kapitels erwähnte, zuerst von Genth beobachtete, später auch von Rogojsky und Gregory analysirte Salz ist.

Fuskobaltiaksalze. — Es ist bekannt, dass die ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze an der Luft eine braune Färbung annehmen, deren Intensität nach der Concentration der Lösungen verschieden ist. Diese Färbung wird durch die Bildung von Fuskobaltiaksalzen bedingt. Man erhält solche braune Flüssigkeiten auch bei der Zersetzung von Oxykobaltiaksalzen mit Wasser.

Die Fuskobaltiaksalze sind sämmtlich unkrystallisirbar. Man kann sie aus ihren Lösungen durch Alkohol oder durch einen Ueberschuss von Ammoniak niederschlagen. Sie werden beim Kochen langsam zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxyd. Alkalien befördern die Zersetzung.

Schwefelsäure und Salpetersäure fällen aus der Lösung anfangs einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen rosenroth wird. Es bilden sich Roseokobaltiaksalze. — Salzsäure entwickelt Chlor und es entsteht Kobaltchlorür. — Salmiak giebt beim Sieden einen krystallinischen Niederschlag von salzsaurem Roseokobaltiak. — Blutlaugensalz fällt sie braungelb, phosphorsaures Natron braun, Platinchlorid braungelb.

Salpetersaures Fuskobaltiak. Fremy stellte dies Salz dar, indem er eine Lösung von salpetersaurem Ammoniakobalt an der Luft verdunsten liess, den trocknen Rückstand mit Wasser behandelte und die Lösung mittelst Alkohol fällte, oder indem er salpetersaures Oxykobaltiak mit Wasser zersetzte und die bei der Berührung mit der Luft sich bildende braune Flüssigkeit durch Alkohol fällte.

Das Salz zersetzt sich mit einer Art von Detonation noch unter der Glühhitze. Die Analyse führte zu der Formel: $2\,(Co_2\,O_3, NO_5), 5\,H_3N, 4\,HO$. Nach dieser Zusammensetzung scheint es durch die Vereinigung von Ammoniak mit basischem salpetersaurem Kobaltoxydul zu entstehen. Dafür sprechen auch die Umstände bei der Bildung; denn wird ein Oxykobaltiaksalz durch Wasser zerlegt, so scheidet sich, wie früher angegeben, zuerst ein basisches Salz aus, welches sich später in der ammoniakalischen Flüssigkeit mit brauner Farbe löst.

Sättigt man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniakobalt, welche zwei bis drei Monate der Luft ausgesetzt war, mit salpetersaurem Ammon und erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so schlägt sich ein braunes körniges Salz nieder, welches die Haupteigenschaften der Fuskobaltiaksalze besitzt und welches von Fremy körniges salpetersaures Fuskobaltiak genannt worden ist. Die Zusammensetzung entsprach der Formel: $Co_2\,O_3, 2\,NO_5, 4\,H_3N, 3\,HO$.

Schwefelsaures Fuskobaltiak. Leitet man einen Strom Ammoniakgas in eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, bei Gegenwart von Luft, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv braun und in dem Augenblicke, wo das Ammoniak in grossem Ueberschusse in der

Flüssigkeit vorhanden ist, schlägt sich ein brauner, harzartiger Körper nieder, welcher das im Ammoniak unlöslich gewordene schwefelsaure Fuskobaltiak ist. — Fremy erhielt das Salz auch, indem er eine Lösung von Ammoniakobaltsalz, welche einige Tage lang der Luft ausgesetzt worden war, mit einigen Tropfen Alkohol fällte.

Das nicht krystallisirbare Salz löst sich mit brauner Farbe in Wasser. Alkalien entwickeln aus der Lösung Ammoniak und scheiden Oxydhydrat aus. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von Ammoniak und Sauerstoff zersetzt und hinterlässt es einen Rückstand von rosenrothem schwefelsaurem Kobaltoxydul. Die Analyse ergab die Formel: Co_2O_3, $2\,SO_3$, $4\,H_3N$, $4\,HO$, nach welcher es dem körnigen Salpetersäure-Salze entspricht.

Salzsaures Fuskobaltiak. Die an der Luft braun gewordene Lösung von Ammoniakobaltchlorür giebt beim Verdampfen im Vacuo einen zähen Rückstand, welcher alle Eigenschaften der Fuskobaltiaksalze besitzt. Man kann das Salz in fester Form aus der braunen Flüssigkeit mittelst Alkohol abscheiden und dann im Vacuo trocknen. Die Analyse ergab die Formel: Co_2Cl_2O, $4\,H_3N$, $3\,HO$, nach welcher es Kobaltchlorid enthält, in welchem 1 Aeq. Chlor durch 1 Aeq. Sauerstoff vertreten ist.

Durch Kochen der braunen Lösung mit Salmiak entsteht aus dem Salze salzsaures Roseokobaltiak: Co_2Cl_3, $5\,H_3N$, nämlich:

Co_2Cl_2O, $4\,H_3N$ und H_3N, HCl geben Co_2Cl_3, $5\,H_3N$ und HO.

Bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein krystallinisches schwarzes Salz aus, welches Fremy körniges salzsaures Fuskobaltiak genannt hat. Dies Salz löst sich mit brauner Farbe in Wasser und wird durch Salmiak aus der Lösung gefällt. Alkalien entwickeln Ammoniak und fällen schwarzes Kobaltoxyd. Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Kälte keinen Niederschlag in der Lösung, aber beim Sieden entsteht sogleich Chlorsilber. Diese Reaction deutet darauf, dass das Chlor nicht als Chlorid in dem Salze vorkommt. Die Analyse führte zu der Formel: Co_3ClO_3, H_3N, $5\,HO$, nach welcher es Oxyduloxyd enthält, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist. Fremy führt bei dieser Gelegenheit an, dass es ihm in der That gelungen sei, Salze des Oxyduloxyds: Co_3O_4 (CoO, Co_2O_3) darzustellen, namentlich das Essigsäure-Salz.

Weil die Fuskobaltiaksalze nicht krystallisirt erhalten werden können, ist übrigens ihre Zusammensetzung am wenigsten mit Sicherheit gekannt.

Roseokobaltiaksalze. Diese interessanten Salze bilden sich unter sehr verschiedenartigen Umständen. Wenn Lösungen von Ammoniakobaltsalzen an der Luft stehen, so scheiden sich Roseokobaltiaksalze oft in schönen Krystallen aus, aber fast stets gemengt mit Salzen der vorhergehenden Reihen. Das einfachste Verfahren zur Darstellung der Roseokobaltiaksalze ist, Lösungen von Ammoniakobaltsalzen, welche zwei

bis drei Tage lang der Luft ausgesetzt waren, welche also Fuskobaltiaksalze enthalten, mit Ammoniaksalzen sieden zu lassen oder schwach sauer zu machen. Die Oxykobaltiaksalze geben gleichfalls Roseokobaltiaksalze, wenn man sie mit siedenden Lösungen von Ammoniaksalzen zusammenbringt.

Die Salze sind durch eine schön rothe oder rosenrothe Farbe ausgezeichnet. Mehrere krystallisiren leicht. Sie sind kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser, das sie mit der Zeit unter Entwickelung von Ammoniak und Fällung von Kobaltoxyd zersetzt.

Kali und Natron entwickeln aus der Lösung derselben nur beim Sieden Ammoniak. — Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure fällen die Salze krystallinisch aus der Lösung. Platinchlorid und Jodkalium bringen darin einen gelben Niederschlag hervor, Blutlaugensalz einen braungelben Niederschlag.

Werden die Roseokobaltiaksalze in der Kälte durch eine feuerbeständige alkalische Base zerlegt, z. B. das Schwefelsäure-Salz durch Baryt, so wird Roseokobaltiak frei, das sich in der Flüssigkeit löst. Die Lösung ist rosenroth, stark alkalisch und zersetzt sich beim Sieden.

Salpetersaures Roseokobaltiak. Dieses Salz kann auf allen den oben angegebenen Wegen erhalten werden und lässt sich auch durch Wechselzersetzung aus dem Salzsäure-Salze (siehe unten) und salpetersaurem Silberoxyd darstellen. Es scheidet sich aus seinen Lösungen in kleinen, oft sehr glänzenden Krystallen aus, und wird beim Erhitzen mit einer Art von Detonation zersetzt. Die Analyse gab die Formel: Co_2O_3, $3\,NO_5$, $5\,H_3N$.

Saures schwefelsaures Roseokobaltiak. Zur Darstellung dieses Salzes lässt man eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul einige Tage an der Luft stehen, dann setzt man tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu dieser Flüssigkeit, so dass sie eine stark saure Reaction annimmt; das Salz fällt fast sogleich nieder. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen, reagirt stark sauer, löst sich leicht in Wasser mit gelbrother Farbe. Die Formel für dasselbe ist: Co_2O_3, $5\,SO_3$, $5\,H_3N$, $5\,HO$.

Wird das Salz mit Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verwandelt es sich in krystallinisches, schön gelbes schwefelsaures Luteokobaltiak, das sich sogleich ausscheidet, und in neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak, das erst in schön granatrothen Prismen ausgeschieden wird, nachdem der Ueberschuss von Ammoniak ausgetrieben ist. Bei fortgesetztem Sieden wird auch dies neutrale Roseokobaltiaksalz zu Luteokobaltiaksalz.

Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak. Dieses Salz ist das am leichtesten krystallisirende aller Kobaltiaksalze. Man erhält es auf eben beschriebene Weise, indem man das saure Salz mit Ammoniak zersetzt und die ammoniakalische Flüssigkeit verdunsten lässt, oder durch Aussetzen einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniakobalt an die Luft.

Es krystallisirt in schönen durchsichtigen Prismen und zeigt die Eigenschaften, welche oben als die Roseokobaltiaksalze charakterisirend angeführt worden sind. Die Formel für dasselbe ist: $Co_2 O_3$, $3 S O_3$, $5 H_3 N$, $3 HO$.

Salzsaures Roseokobaltiak. Dieses Salz ist das von Genth zuerst dargestellte, von Claudet später genauer untersuchte und auch von Gregory analysirte Salz (Seite 29). Zur Gewinnung desselben setzte Fremy die Lösung von Ammoniakobaltchlorür zwei bis drei Tage lang der atmosphärischen Luft aus und liess sie dann, wenn sie stark braun geworden, mit Salmiak sieden. Bei dem salzsauren Fuskobaltiak ist die Reaction, durch welche es auf diesem Wege entsteht, erläutert worden. — Alle Oxykobaltiaksalze geben beim Sieden mit Salmiak ebenfalls salzsaures Roseokobaltiak. — Genth und Claudet erhielten das Salz, indem sie eine salmiakhaltige, mit Ammoniak übersättigte Lösung von Kobaltchlorür mehrere Wochen an der Luft stehen liessen und hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure kochten (a. a. O.).

Das Salz ist vollkommen unlöslich in angesäuertem Wasser und in Wasser, welches Salmiak enthält. Die Farbe ist violettroth. Von Wasser wird wenig aufgelöst, die Lösung zersetzt sich beim Sieden oder bei Einwirkung von Alkalien. Kali und Natron entwickeln daraus erst beim Sieden Ammoniak. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es Chlorsilber und salpetersaures Roseokobaltiak; die Fällung des Chlors ist aber nur vollständig, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhält. Mit schwefelsaurem Silberoxyd giebt es schwefelsaures Roseokobaltiak.

In einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, hinterlässt das salzsaure Roseokobaltiak vollkommen reines Kobalt. Da das Salz fast unlöslich und seine Darstellung sehr leicht ist, so kann man es anwenden, um das Kobalt in einem hohen Grade von Reinheit zu erhalten und von anderen Metallen zu trennen, wie es schon Claudet empfohlen hatte.

Beim Erhitzen entwickelt das Salz Ammoniak, Salmiak, Wasser und ausserdem ein in Wasser unlösliches Gas, welches ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff zu sein scheint. Nach Reakirt hinterbleibt Kobaltoxydul in eisenschwarzen glänzenden Octaëdern, welche unlöslich sind in Salzsäure und Salpetersäure, aber löslich in schmelzendem zweifach schwefelsaurem Kali (Pharmac. Centralbl. 1853, S. 256). Fremy giebt ihm die Formel: $Co_2 Cl_3$, $5 H_3 N, HO$, während nach Claudet und Gregory das eine Aeq. Wasser nicht vorhanden ist.

Ueber die Constitution der überoxydirten Ammoniakobaltsalze hat sich Fremy jeder Aeusserung enthalten; er führt nur an, dass sich dieselben an die ammoniakalischen Platinbasen von Gros, Reiset, Raewsky u. s. w. anschliessen. Ragojsky hat unter Anwendung der Gerhardt'schen Aequivalente für das salzsaure Luteokobaltiak eine der Formel für diese Basen entsprechende Formel aufgestellt (Pharmac. Centralbl. 1852, S. 270).

Nickel.

Zeichen: Ni. Aequivalent: 29,6 oder 370.

Das Nickel gehört zu den seltneren Metallen. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Eisen und Kobalt, ist von diesen Metallen in den meisten seiner Erze begleitet, und begleitet ebenso gewöhnlich das Kobalt in den Kobalterzen. Gediegen kommt es, wie das Kobalt, im Meteoreisen vor.

Das wichtigste Nickelerz ist der Kupfernickel, die Verbindung des Nickels mit Arsen nach der Formel $Ni_2 As$ (bisweilen ist As theilweis durch Sb vertreten) und darnach 44 Proc. Nickel enthaltend. Dies Erz findet sich auf Gängen in Sachsen, Böhmen, Hessen, nierenförmig, derb und eingesprengt, und besitzt eine kupferrothe Farbe, welche durch Anlaufen braun wird. Verleitet durch die Kupferfarbe dieses Erzes, versuchten die sächsischen Bergleute früher, Kupfer aus demselben abzuscheiden, und da dies nicht gelang, gaben sie demselben den Schimpfnamen Kupfernickel. Cornstedt wies im Jahre 1751 nach, dass der Kupfernickel ein eigenthümliches Metall enthalte, und nannte dieses nach dem Erze Nickel.

Von den übrigen weniger wichtigen Erzen des Nickels sind zu erwähnen: der Nickelglanz (Nickelarsenikkies: NiS_2, NiAs); der Nickelantimonglanz (Nickelspiessglanzerz: NiS_2, NiSb); der Haarkies (NiS); die Nickelblüthe (wasserhaltiges, basisch arsensaures Nickeloxydul: $3\,NiO, AsO_5 + 9\,HO$). In Schweden kommt das Nickel bei Klefva in Smaland in einem mächtigen Lager von Magnetkies als Schwefelnickel vor, in solcher Menge, dass der Nickelgehalt darin etwa 3 Proc. beträgt (Berzelius).

Es ist Seite 27 angeführt worden, dass bei der Bereitung der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen, unter dem schmelzenden Glase ein Regulus sich ansammelt, welcher im Wesentlichen aus Arsennickel besteht und welcher Speisse oder Kobaltspeisse genannt wird.

Die folgenden Analysen von Speisse zeigen die Zusammensetzung derselben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Nickel	36,2	43,2	55,6	52,6	52,7
Arsen	29,9	35,3	31,9	34,0	44,1
Wismuth	21,5	13,1	—	—	—
Kobalt	} 4,0	3,3	—	3,3	} 1,6
Kupfer		1,5	2,9	—	
Eisen		0,9	0,6	10,0	
Schwefel	6,9	2,1	7,9	1,0	1,6

I. Speisse von dem sächsischen Erzgebirge, nach Anthon; II. desgleichen nach Schneider (Journ. für prakt. Chem. Bd. 43, S. 317); III. Speisse von der Wissenbacher Nickelhütte bei Dillenburg, nach Schnabel (Pogg. Annal. Bd. 71,

S. 516); IV. Speisse aus der Neusilberfabrik von Henniger, nach Francis; V. Speisse von Wöhler analysirt.

Diese Speisse ist es, welche neben dem Kupfernickel das wichtigste Material zur Gewinnung des Nickels abgiebt. Bis dahin, dass man die Anwendbarkeit des Nickels zur Darstellung silberähnlicher Metalllegirungen (des Argentans oder Neusilbers) kennen lernte, und dies ist bis vor nicht sehr langer Zeit, wusste man weder die Speisse noch die Nickelerze anders zu verwerthen, als dass man durch Abrösten das Arsen aus denselben gewann, und hatte das Nickel so gut wie keinen Werth. Seit der Benutzung des Nickels zu Neusilber sind aber die Nickelerze und die Speisse sehr gesucht.

Verarbeitung der Nickelerze und der Speisse zur Darstellung reiner Nickelverbindungen. Die Metalle, welche in den Nickelerzen vorkommen, sind dieselben, welche in den Kobalterzen enthalten sind, nur dass natürlich bei jenen das Nickel, bei diesen das Kobalt überwiegend ist. Nun zeigen Nickel und Kobalt, wie schon erwähnt, eine grosse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, so dass Alles, was über die Abscheidung des Arsens, Kupfers, Eisens von Kobalt bei der Verarbeitung der Kobalterze gesagt worden ist, auch für die Abscheidung dieser Metalle von dem Nickel Anwendung findet, und im Allgemeinen ganz auf das Seite 5 u. f. Gesagte verwiesen werden kann. Da der Kupfernickel und die Speisse für die Darstellung des Nickelmetalls im Grossen, behufs der Verwendung zur Fabrikation von Neusilber, durch Rösten vom grössten Theil des Arsens befreit und theilweise oxydirt werden (siehe unten), so kann man Gelegenheit haben, dies Röstungsproduct zu erhalten, wodurch natürlich die Arbeit sehr erleichtert wird.

Durch Schmelzen von feingepulvertem Kupfernickel oder Kobaltspeisse mit Pottasche und Schwefel, nach Wöhler (Seite 5), resultirt schwarzes, krystallinisches, vollkommen arsenfreies Schwefelnickel, welches in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgelöst und weiter verarbeitet werden kann.

Durch Mischen des fein pulverisirten Kupfernickels oder der Speisse mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali, Eintragen des Gemisches in einen rothglühenden Tiegel, erhält man, nach einige Zeit fortgesetztem Glühen, eine geschmolzene Masse, aus welcher Wasser arsensaures Kali unter Zurücklassung von arsenfreiem Nickeloxyd auszieht (Wöhler).

Dass die Abscheidung des Arsens aus der Auflösung der Erze in Salzsäure und Salpetersäure auch durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden kann, braucht wohl kaum hier noch angeführt zu werden.

Die Scheidung des Eisenoxyds vom Nickeloxydul ist ganz wie die Scheidung des Eisenoxyds vom Kobaltoxydul, sie kann entweder durch fractionirte Fällung (auch gleichzeitig mit der Scheidung des Arsens,

Seite 6), oder durch Oxalsäure bewerkstelligt werden, nach hinreichender Beseitigung des Arsens auch durch kohlensauren Baryt.

Was die Trennung des Nickels und Kobalts betrifft, welche zuletzt in den Auflösungen enthalten sind, so sind dazu ebenfalls schon Seite 7 Wege gezeigt werden, indess eignet sich die Methode von Laugier besser für die Abscheidung kleiner Mengen Nickeloxydul aus grösseren Mengen Kobaltoxydul, weil nach derselben wohl das Kobaltsalz (oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak) frei von Nickelsalz, nicht aber das Nickelsalz frei von Kobaltsalz erhalten wird. Ebenso ist die Methode von Liebig (mit zweifach schwefelsaurem Kali) geeigneter zur Scheidung kleiner Mengen von Nickel aus Kobaltverbindungen.

Anthon empfiehlt zur Abscheidung des Kobaltoxyduls aus grösseren Mengen des Nickeloxyduls eine Methode, welche der Scheidung des Eisenoxyds von Nickeloxydul und Kobaltoxydul ganz ähnlich ist. Wie nämlich aus Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd durch Kochen derselben mit Nickeloxydul (oder Kobaltoxydul) gefällt wird, oder was dasselbe sagen will, wie aus einer Lösung von Eisenoxyd und Nickeloxydul durch alkalische Basen zuerst Eisenoxyd und nach diesem erst das Nickeloxydul gefällt wird, so wird auch wieder das Nickeloxydul aus seinen Auflösungen durch Kobaltoxydul gefällt. Wenn man daher eine Auflösung der Nickelerze oder der Speisse, welche von Arsen und den anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit ist, und in welcher man das Eisenoxydul wieder in Eisenoxyd umgewandelt hat, in der Siedhitze vorsichtig mit Natronlauge versetzt, so dass noch eine sehr schwach saure Reaction bleibt, wodurch das Eisenoxyd vollständig gefällt wird, und wenn man dann nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds zu der viel Nickeloxydul und wenig Kobaltoxydul enthaltenden Lösung so viel Kalilauge giebt, dass ein kleiner Antheil des Nickeloxyduls noch in Auflösung bleibt, — dass die Lösung also noch eine schwach grünliche Farbe zeigt und nicht alkalisch reagirt, — und hierauf längere Zeit kocht, so wird der Niederschlag von Nickeloxydulhydrat frei von Kobaltoxydulhydrat, selbst wenn dies schon theilweis mit niedergefallen sein sollte, indem sich dasselbe wieder auflöst und eine äquivalente Menge Nickeloxydul fällt. Man erkennt, dass zur Erlangung eines kobaltfreien Nickeloxyduls ein Antheil Nickeloxydul neben dem Kobaltoxydul in der Auflösung bleiben muss. Wie dieser Antheil und das Kobaltoxydul erhalten werden können, braucht nicht gelehrt zu werden.

Zur Reinigung des käuflichen Nickeloxyduls (und auch des käuflichen Nickelmetalls, O.) digerirt man dasselbe, nach Wackenroder, mit einer zu vollständiger Auflösung nicht hinreichenden Menge Salzsäure (bei Nickelmetall unter Zusatz von Salpetersäure) wobei eisenoxydulhaltiges Nickeloxydul zurückbleibt, fällt aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff Kupfer und Arsen, filtrirt, kocht, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure, setzt essigsaures Kali zu, kocht, um das Eisenoxyd zu fällen, und leitet durch die abfiltrirte Flüssigkeit Schwe-

felwasserstoffgas, welches das meiste Nickel mit einer Spur Kobalt niederschlägt, während das Mangan neben etwas Nickel und Kobalt in Lösung bleibt. Um diese letzteren noch zu gewinnen, kann man mit gelbem Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen und den Niederschlag mit concentrirtem Essig digeriren, welcher das Schwefelmangan auszieht.

Von der Verarbeitung der Nickelerze behufs der Gewinnung des Metalles für dessen Benutzung zu Argentan wird unten die Rede sein.

Das Nickelmetall kann ganz wie das Kobaltmetall erhalten werden, nämlich durch Erhitzen von Nickeloxydul und Nickelchlorür unter Wasserstoffgas, durch Glühen von oxalsaurem Nickeloxydul, durch Erhitzen von Nickeloxydul mit Salmiak und auch durch heftiges Glühen von Nickeloxydul mit Kohle.

So grosse Aehnlichkeit zwischen Nickel und Kobalt hinsichtlich ihres Verhaltens gegen die meisten anderen Körper stattfindet, so grosse Aehnlichkeit besonders die analogen Nickel- und Kobalt-Verbindungen zeigen, so weichen doch beide Metalle in manchen ihrer physikalischen Eigenschaften sehr von einander ab. Während das Kobalt ein stahlgraues, sehr schwer schmelzbares, sprödes Metall ist, ist das Nickel ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall, welches weniger schwierig als das Kobalt unter einer Decke von Glas im Gebläsefeuer zu einem Regulus geschmolzen werden kann, und so dehnbar ist, dass es sich leicht zu dünnem Bleche auswalzen und zu dünnem Drahte ausziehen lässt. Auch wird das Nickel aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak durch einen schwachen galvanischen Strom als zusammenhängende Masse, als Blech, abgeschieden, ein Verhalten, welches Beachtung verdient für die Darstellung des Metalls in dieser Form, und welches benutzt wird, um Kupfer und Messing durch den galvanoplastischen Process einen fast silberweissen und silberglänzenden Nickelüberzug zu ertheilen (Böttger).

Das specifische Gewicht des Nickels findet sich von 8,3 bis 9,0 angegeben. Rammelsberg fand das specif. Gewicht des durch Wasserstoffgas reducirten Metalles: 9,118 (Pogg. Annal. Bd. 78, S. 96). Es wird vom Magnet fast ebenso stark als das Eisen angezogen und wird selbst magnetisch, so dass Magnete aus demselben dargestellt werden können. Beim Erhitzen bis auf 350°C. verliert es den Magnetismus. Es ist weniger leicht oxydirbar als Kobalt und wird aus seinen Oxyden sehr leicht reducirt (siehe Nickeloxydul). Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur träge, Salpetersäure löst es leicht. Die Lösungen enthalten Oxydulsalz oder das entsprechende Chlorür.

Da, wie schon oben erwähnt, das Nickelmetall zur Darstellung silberähnlicher Legirungen benutzt wird (siehe Neusilber), so ist es besonders wichtig, aus den Nickelerzen und der Speisse auf möglichst wohlfeilem Wege ein Nickelmetall zu erhalten, welches von den Metallen, die bei seiner Benutzung zu dem angegebenen Zwecke nachtheilig sind, so namentlich von Arsen, möglichst frei ist. Man kann die Erze im

Flammenofen durch Rösten unter Zusatz von Kohle, so weit es auf diese Weise sich thun lässt, von Arsen befreien, das geröstete Erz, welches arsensaure Metalloxyde enthält, mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter oder Chilisalpeter schmelzen, aus der geschmolzenen Masse das arsensaure Alkali durch Wasser auslaugen und das rückständige Nickeloxydul, welches Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Kupferoxyd enthalten kann, durch Erhitzen mit Kohle reduciren und unter einer Decke von bleifreiem Glase zusammenschmelzen (Mitscherlich). Wenn man dies Schmelzen unter Zusatz von etwas Nickeloxydul ausführt (das unreine Nickeloxydul ist dazu anwendbar), so werden durch den Sauerstoff desselben die leichter oxydirbaren Metalle: Eisenoxyd und Kobaltoxydul oxydirt werden und in das Glas übergehen. Da bei der Bereitung der Smalte ganz auf dieselbe Weise das Kobaltoxydul und das Eisenoxyd in das Glas übergehen, so wird man natürlich bei der Verarbeitung von Kobaltspeisse diese Reinigung von Eisen und Kobalt nicht immer nöthig kaben.

In Schweden wird aus dem oben Seite 40 erwähnten, Schwefelnickel enthaltenden Magnetkies ein kupferhaltiges Nickel von bestimmtem Gehalte für den Verbrauch in den Neusilberfabriken dargestellt, welches den grossen Vorzug besitzt, völlig arsenfrei zu sein, da sich in dem Erze kein Arsen findet. Arsenhaltiges Nickel macht nämlich das Neusilber weniger dehnbar und biegsam, also schwieriger bearbeitbar, und ertheilt ihm ausserdem die Eigenschaft, an der Luft dunkel anzulaufen.

Die Gewinnung des Nickels für die Fabrikation von Neusilber (*german silver*) in Birmingham, ist bei Kobalt (Seite 10) beschrieben worden. Die folgenden Analysen von käuflichem Nickel mögen hier eine Stelle finden.

	I.	II.	III.	IV.
Nickel	89,35	56,25	54,9	73 3
Kupfer	7,96	27,50	30,1	—
Eisen	2,70	12,50	11,3	1,6
Kobalt	—	—	—	22,1

I. Von Henkel in Cassel aus Speisse, nach Schnabel (Pogg. Annal. Bd. 71. S. 516); II. und III. Deutsches Nickel von Laurent, enthielt noch 4 Proc. Kieselerde. IV. Englisches Nickel enthielt noch 2,5 Thonerde und 0,5 Kieselerde; nach Lassaigne. Sollten nicht durch einen Druckfehler die 22 Kobalt für Kupfer gestellt sein? (Pharm. Centralbl. 1847. S. 191).

Verbindungen des Nickels.

Die Verbindungen des Nickels mit anderen Körpern sind mit den analogen Verbindungen des Kobalts isomorph, und da das Aequivalent des Nickels dem Aequivalente des Kobalts fast ganz gleich ist, so haben

die Verbindungen beider Metalle auch fast gleiche procentische Zusammensetzung. Auch das Aequivalentvolumen des Nickels ist dem des Kobalts gleich, indem beide Metalle fast dasselbe specifische Gewicht besitzen.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxydationsstufen des Nickels bekannt, welche genau den Oxyden des Kobalts entsprechen und daher, nach Winkelbech, diesen analog, mit den Namen: Oxydul und Oxyd zu bezeichnen sind. Das Oxydul: NiO ist eine starke Base, das Oxyd: Ni_2O_3 verhält sich im Allgemeinen ganz wie ein Superoxyd, hat namentlich noch nicht mit Säuren zu Salzen verbunden werden können.

Nickeloxydul (Nickeloxyd). — Formel: NiO. Aequivalent: 37,6 oder 470. — In 100: Nickel 78,7, Sauerstoff 21,3.

Aus den Lösungen der Nickeloxydulsalze fällen Kali und Natron grünes Nickeloxydulhydrat, das durch Auswaschen mit kochendem Wasser von dem Alkali befreit werden kann, welches in den Niederschlag eingeht.

Das Nickeloxydul wird erhalten durch Glühen dieses Hydrats, des kohlensauren Nickeloxyduls, des salpetersauren Nickeloxyduls, sowie durch Glühen des Metalls mit Salpeter. Es ist, so bereitet, ein aschgraues Pulver, welches von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. sehr leicht aufgelöst wird. Der Sauerstoff ist in demselben nur wenig fest gebunden, so dass dasselbe beim Glühen zwischen Kohlen in Gefässen, welche den Zutritt von Kohlenoxydgas nicht vollkommen absperren, zu einer porösen Masse von Metall (Nickelschwamm) reducirt wird (Liebig, Wöhler). Wegen dieser Reduction ohne Zusatz von Kohle zählte man früher das Nickel zu den sogenannten edlen Metallen, deren Oxyde ohne Reductionsmittel durch Erhitzen reducirt werden. Rammelsberg fand das specif. Gewicht des Nickeloxyduls: 6,661 (Pogg. Annal. Bd. 78, S. 96).

Genth erkannte bei der Untersuchung der Hüttenproducte vom Verschmelzen der Kupferschiefer zu Riechelsdorf, dass die mikroskopischen Krystalle, mit denen die Oberfläche und die Höhlungen der ersten beiden Gahrkupferscheiben übersäet sind, aus reinem Nickeloxydul bestehen, und bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure zurückbleiben, gemengt mit etwas Schlacke. Die Krystalle sind regelmässige Octaëder, die Farbe grauschwarz, ins Röthliche, der Strich braunroth, ins Graue. Sie sind undurchsichtig, metallglänzend und haben das specifische Gewicht 5,745, woraus sich das Aequivalentvolum zu 81,7 berechnet, fast gleich dem der damit isomorphen Magnesia. Weder Salzsäure, noch Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure wirken darauf, nur wenig wirkt concentrirte siedende Schwefelsäure, aber von saurem schwefelsaurem Kali werden sie beim Schmelzen aufgelöst (Annal. d. Chem. u. Pharm.

Bd. 53. S. 139. Vergleiche bei Kobalt: salzsaures Roseokobaltiak S. 39).

Die Nickeloxydulsalze und die dem Nickeloxydul proportionalen Verbindungen des Nickels mit Chlor u. s. w. sind im wasserhaltigen Zustande meist schön grün und geben auch grüne Lösungen; die wasserfreien Verbindungen besitzen gewöhnlich eine gelbe Farbe.

Die Lösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Alkalien fällen sie grün (Oxydulhydrat), und dieser Niederschlag löst sich in Ammoniakflüssigkeit mit röthlich blauer Farbe auf. Natronlauge, in beträchtlicher Menge angewandt, fällt aus diesen ammoniakalischen Lösungen das Nickeloxydul als Hydrat vollständig (Unterschied von Kobaltoxydul).

Kohlensaure Alkalien fällen hellgrünes basisches kohlensaures Nickeloxydul (siehe kohlensaures Nickeloxydul). Ammoniak und kohlensaures Ammon lösen den Niederschlag mit blauer und grünlich blauer Farbe auf.

Blutlaugensalz erzeugt einen hellgrünen Niederschlag.

Oxalsäure und zweifach oxalsaures Kali (Sauerkleesalz) fällen das Nickeloxydul zwar langsam, aber ziemlich vollständig als grünes oxalsaures Nickeloxydul, welches in Oxalsäure sehr schwer löslich ist, sich aber in Ammoniakflüssigkeit auflöst, und aus dieser Lösung beim Stehen derselben an der Luft sich wieder abscheidet (Scheidung des Nickels vom Kobalt, nach Laugier).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich im Allgemeinen gegen die Auflösungen der Nickeloxydulsalze wie gegen die Auflösungen der Kobaltoxydulsalze, das heisst, Schwefelwasserstoff fällt angesäuerte Lösungen der Salze mit starken Säuren nicht, aber nach Zusatz von essigsaurem Kali oder in den nicht sehr sauren Lösungen des Essigsäure-Salzes entsteht dadurch ein Niederschlag von Schwefelnickel. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, da sehr saure Lösungen des letztern Salzes nicht gefällt werden (Scheidung des Nickels von Zink, nach Smith). Schwefelammonium fällt Schwefelnickel aus den Lösungen; dieselben behalten aber eine dunkelbraune Färbung, wenn das Fällungsmittel ungefärbt ist, wenn es also völlig frei ist von Supersulfuret. Beim Stehen an der Luft und auf Zusatz von etwas concentrirtem Essig erfolgt sogleich Klärung durch Abscheidung des gelösten Schwefelnickels. Einmal gefälltes Schwefelnickel löst sich auf Zusatz von concentrirtem Essig und verdünnter Salzsäure gar nicht, auf Zusatz stärkerer Säuren nur wenig (Unterschied von Eisen und Mangan).

Chlornatron und Chlorgas fällen aus den Auflösungen der Nickeloxydulsalze, nach Zusatz von Kalilauge, einen schwarzen Niederschlag von Nickeloxydhydrat (Superoxyd), welcher sich auf Zusatz von Essigsäure leicht auflöst und auch in sehr verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit auflöslich ist (Unterschied von Kobaltoxyd).

Kommen neben Nickeloxydul andere basische Oxyde in der Auflösung vor, so gehen diese meistens mit in den Niederschlag, in Folge der Neigung des Nickeloxyds, sich mit anderen Oxyden zu verbinden, so verhält es sich z. B. mit Zinkoxyd.

Wird die Lösung der Nickeloxydulsalze mit kohlensaurem Baryt im Ueberschusse versetzt und unterchlorige Säure dazugegeben oder Chlorgas durch dieselbe geleitet, so erfolgt keine Ausscheidung von Nickeloxyd. Eben so scheidet Chlorgas aus einer mit essigsaurem Natron vermischten Lösung von Nickelchlorür kein Nickeloxyd ab. (Schiel, Unterschied von Kobalt).

Der Phosphorsalzperle und Boraxperle ertheilen die Nickeloxydulsalze in der äusseren Flamme eine röthliche Farbe, deren Intensität beim Erkalten sehr abnimmt. In der Boraxperle wird das Oxydul durch die innere Flamme reducirt und die Perle dadurch grau. Bei fortgesetztem Blasen sintert das Nickel zusammen und die Perle wird farblos. Vorhandenes Kobalt giebt sich dann durch die blaue Färbung zu erkennen. Ein Zusatz von Zinn befördert die Reduction. Durch Soda werden die Salze auf der Kohle zu einem weissen magnetischen Pulver von Nickelmetall reducirt.

Nickeloxyd (Nickelsuperoxyd). Formel: Ni_2O_3. Aequivalent: 83,2 oder 1040. In 100: Nickel 71,1, Sauerstoff 28,9.

Wenn man Nickeloxydulhydrat in Wasser suspendirt und Chlorgas durch diese Flüssigkeit leitet, so entsteht Nickelchlorür, welches aufgelöst wird, und Nickeloxydhydrat, welches sich als schwarzer Niederschlag ausscheidet ($3NiO$ und Cl geben $NiCl$ und Ni_2O_3). — Dasselbe Hydrat erhält man durch Fällen der Auflösung eines Nickeloxydulsalzes mit einer Auflösung von Chlornatron, welche mit Kalilauge vermischt ist (siehe oben), oder durch Digestion von feuchtem Nickeloxydulhydrat und kohlensaurem Nickeloxydul mit einer Auflösung von Chlornatron oder Chlorkalk. — Winkelblech fand darin 3 Aeq. Wasser. — Das wasserfreie Oxyd soll, nach Berzelius, zurückbleiben, wenn man salpetersaures Nickeloxydul unterhalb der Glühhitze zersetzt.

Das Nickeloxyd hat noch nicht mit Säuren verbunden werden können, es gleicht vollkommen einem Superoxyde darin, dass es mit den Sauerstoffsäuren Sauerstoff und Oxydulsalz, mit Salzsäure Chlorür und Chlor giebt, unterscheidet sich also in dieser Beziehung von dem ihm ganz analog zusammengesetzten Kobaltoxyd. Es löst sich auch, wie schon erwähnt, in Ammoniakflüssigkeit unter Entwickelung von Stickstoffgas. Wie das Kobaltoxyd, entlässt es beim Erhitzen Sauerstoff, indem Oxydul entsteht.

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelnickel. Das Nickelsulfuret: NiS, in 100 enthaltend: Nickel 64,87, Schwefel 35,13, wird wie das entsprechende Ko-

baltsulfuret dargestellt und gleicht demselben. Durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel erhalten, ist es metallglänzend, graugelb; aus Nickeloxydulsalzlösungen niedergeschlagen, ist es braunschwarz. In der Natur kommt es in haarförmigen Prismen vor (Haarkies).

Durch Glühen von schwefelsaurem Nickeloxydul unter Wasserstoffgas erhielt Arfvedson ein Subsulfuret nach der Formel Ni_2S zusammengesetzt, und Fellenberg, durch Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Schwefel und kohlensaurem Kali, ein dunkles eisengraues Bissulfuret: NiS_2. Letzteres findet sich in der Natur verbunden mit Arsennickel im Nickelglanz ($NiS_2 + NiAs$; siehe oben Seite 40).

Phosphornickel. Phosphor vereinigt sich mit Nickel auf dieselbe Weise wie Kobalt. Das phosphorhaltige Nickel ist silberweiss, spröde. Die bestimmte Verbindung Ni_3P wird wie die analoge Kobalt-Verbindung erhalten, der sie im Allgemeinen gleicht (H. Rose).

Verbindungen mit den Halogenen.

Nickelchlorür, Chlornickel. Formel: NiCl. — In 100: Nickel 45,38, Chlor 54,62.

Fein zertheiltes Nickel (Nickelschwamm) verwandelt sich beim Erhitzen in einem Strome trocknen Chlorgases unter Erglühen in eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende blass goldgelbe Masse von Nickelchlorür (H. Rose). Dasselbe sublimirt in höherer Temperatur in leichten Flittern, bei Zutritt von Luft unter Freiwerden von etwas Chlor und Bildung von basischem Chlorür.

In Wasser scheint das wasserfreie Chlorür anfangs unlöslich zu sein; durch längere Digestion damit, besonders unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst es sich allmälig mit grüner Farbe. An der Luft wird es allmälig grün, indem es Feuchtigkeit anzieht; dann ist es leichtlöslich in Wasser.

Dampft man eine Auflösung von Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in Salzsäure oder von Nickel in Salpetersalzsäure zur Krystallisation ab, so erhält man kleine körnige Krystalle von wasserhaltigem Nickelchlorür, welche beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers gelb werden. Der Wassergehalt beträgt nach Laurent 6 Aeq. Schreibt man mit einer Auflösung von Chlornickel auf Papier, so erscheint die Schrift beim Erwärmen gelb, enthält aber das Chlornickel Chlorkobalt, wenn auch nur in geringer Menge, so erscheint die Schrift grün, weil das wasserfreie Chlorkobalt eine blaue Farbe besitzt (Seite 17).

Das Nickelchlorür absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur 75 Proc. Ammoniak, indem es zu einem weissen Pulver zerfällt. Die Verbindung ist $NiCl + 3H_3N$ (H. Rose). Durch Auflösen von Nickelchlorür in Ammoniakflüssigkeit entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Weingeist ein hellblaues Pulver abscheidet, und welche beim Erkalten grosse blaue Octaëder einer Verbindung von wahrscheinlich gleicher Zusammensetzung giebt (Erdmann).

Nickelchlorür-Chlorammonium (Ammonium-Nickelchlorür). Sättigt man 1 Theil Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit, 2 Thle. derselben Säure mit kohlensaurem Nickeloxydul, so schiessen aus der gemischten Lösung zerfliessliche Krystalle an, welche der Formel: Am Cl, 2 Ni Cl + 12 aq. entsprechen, also wie das Kobaltsalz zusammengesetzt sind. Sie sind indess mit diesem nicht isomorph, wohl aber isomorph mit dem Magnesiasalze (Heintz).

Nickelbromür: NiBr. Die Verbindung kann durch Erhitzen von feinzertheiltem Nickel in Bromdampf in, dem Chlorür ähnlichen Schuppen erhalten werden, welche sich im Allgemeinen wie dies verhalten und noch leichter durch den Sauerstoff der Luft zerlegt werden. — Die grüne Lösung von Nickelbromür, welche beim Behandeln von kohlensaurem Nickeloxydul mit Bromwasserstoffsäure oder von Nickel mit Wasser und Brom resultirt, giebt beim vorsichtigen Verdampfen grüne Krystalle, deren Wassergehalt, nach Rammelsberg, 3 Aeq. (20 Proc.) beträgt, und welche über Schwefelsäure unter Wasserverlust gelb werden.

Das Nickelbromür verwandelt sich in Ammoniakgas in ein blassgelbes Pulver von Nickelbromür-Ammoniak: NiBr + $3 H_3 N$. Dieselbe Verbindung scheidet sich beim Erkalten als hellblaues Pulver aus, wenn man das Bromür in erwärmter Ammoniakflüssigkeit auflöst. Sie wird durch Behandeln mit vielem Wasser zersetzt (Rammelsberg).

Nickeljodür: NiJ. — Wird fein zertheiltes, durch Wasserstoffgas reducirtes Nickel in Joddampf erhitzt und die entstandene schwarze blättrige Masse stärker erhitzt, so sublimirt Nickeljodür in stark glänzenden eisenschwarzen Blättchen, die an der Luft bald feucht werden, mit wenigem Wasser eine braune, mit mehr Wasser eine grüne Lösung geben. Durch vorsichtiges Verdampfen dieser Lösung oder der Lösung von Oxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure kann man blaugrüne, sehr zerfliessliche Säulen erhalten, deren Wassergehalt, nach Erdmann, 3 Aeq. beträgt. Wird die Lösung zur Trockne eingedampft, so hinterlässt sie einen schwarzen metallglänzenden Rückstand, der bei der Sublimation wasserfreies Jodür giebt, beim Behandeln mit Wasser ein braunes basisches Salz hinterlässt, das auch durch Digestion von Nickeloxydulhydrat mit einer Auflösung des Jodürs erhalten werden kann.

Das Nickeljodür absorbirt, nach Rammelsberg, beim Erwärmen 18 Proc. Ammoniakgas, indem eine gelblichweisse Masse von Nickeljodür-Ammoniak: NiJ + $2 H_3 N$ entsteht. — Durch Auflösen von Nickeljodür in erwärmter Ammoniakflüssigkeit und Erkalten der Lösung erhält man theils kleine octaëdrische Krystalle, theils ein hellblaues krystallinisches Pulver der Verbindung: NiJ + $3 H_3 N$.

Nickelfluorür: NiFl; Kalium- und Ammonium-Nickelfluorür; Kiesel-Nickelfluorür werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt, gleichen diesen fast völlig, nur dass sie nicht roth, sondern grün sind (Berzelius).

Nickelcyanür: NiCy. Ist wie das Kobaltcyanür darzustellen.

Der apfelgrüne Niederschlag enthält, nach Rammelsberg, auf 2 Aeq. der Verbindung $1^1/_2$ Aeq. Wasser, welche sich erst gegen 200°C. entfernen lassen, wonach braunes Cyanür zurückbleibt, das bei stärkerem Erhitzen unter lebhafter Feuererscheinung Cyangas und Stickgas ausgiebt, mit Hinterlassung eines Gemenges von Nickel und Kohlennickel.

Kalium-Nickelcyanür: KaCy + NiCy. Dies Doppelcyanür wird durch Auflösen von Nickelcyanür in einer Auflösung von Cyankalium und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation in gelben 2 und 1-gliedrigen rhombischen Prismen erhalten (Rammelsberg. Pogg. Annal. Bd. 90, S. 35), deren Wassergehalt 1 Aeq. beträgt. Giebt man zu der Auflösung des Doppelcyanürs eine starke Säure, so wird das Cyankalium desselben zersetzt, es wird Cyanwasserstoffsäure frei und Nickelcyanür scheidet sich aus. Eine dem Kalium-Kobaltcyanid (Kobalticyankalium) entsprechende Nickelverbindung existirt nicht (siehe Kobalt Seite 7).

Mit Cyannatrium, Cyanammonium, Cyanbarium, Cyancalcium bildet das Nickelcyanür ähnliche Doppelcyanüre (Wöhler).

Nickel-Eisencyanür: 2NiCy + FeCy; Ferrocyannickel: $Ni_2(Cy_3Fe)$, ist der grünlichweisse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze hervorgebracht wird. — Nickel-Eisencyanid: 3NiCy + Fe_2Cy_3; Ferricyannickel: $Ni_3(Cy_6Fe_2)$, der durch rothes Blutlaugensalz entstehende gelbbraune Niederschlag.

Nickelrhodanür: NiRh. Sulfocyannickel: $Ni(C_2NS_2)$. Die Auflösung von frisch gefälltem kohlensaurem Nickeloxydul in Rhodanwasserstoffsäure ist grün und giebt beim Verdampfen im Vacuo eine krystallinische Masse, deren Wassergehalt sich zu $^1/_2$ Aeq. berechnet. Sie wird von Ammoniakflüssigkeit mit blauer Farbe gelöst, diese Lösung, unter Zusatz von Ammoniak im Wasserbade verdampft, giebt glänzende blaue Krystalle von Nickelrhodanür-Ammoniak: NiRh + $2H_3N$ (Meitzendorff).

Sauerstoffsalze des Nickeloxyduls.

Schwefelsaures Nickeloxydul. Formel: NiO, SO_3. — Aequivalent 77,6 oder 970. — In 100: Nickeloxydul 48,4, Schwefelsäure 51,6.

Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul, welche man durch Behandeln von Nickel mit Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder durch Auflösen von Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in Schwefelsäure darstellen kann, zur Krystallisation verdampft wird, so erhält man, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht, Krystalle mit 7 oder mit 6 Aeq. Wasser, nämlich die ersteren unter + 15°C., die anderen oberhalb dieser Temperatur. Die Form der dunkelsmaragdgrünen Krystalle ist ganz die der

entsprechenden Kobaltoxydulsalze. Sie sind leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, geben in höherer Temperatur Wasser aus, — die mit 7 Aeq. Wasser 6 Aeq. früher als das siebente (Graham), — mit Zurücklassung von gelbem wasserfreiem Salze, das in der Rothglühhitze die Säure entlässt.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon bildet das schwefelsaure Nickeloxydul hellgrüne Doppelsalze, die 6 Aeq. Wasser enthalten. Das specif. Gewicht des Kalisalzes ist 2,124 das des Ammonsalzes 1,915 (Kopp).

Ammoniakgas wird von trocknem schwefelsaurem Nickeloxydul unter Erwärmung absorbirt; die blassviolette Verbindung ist $NiO, SO_3 + 3H_3N$ (H. Rose).

Die warm bereitete dunkelblaue Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyduls in Ammoniakflüssigkeit, welche vortrefflich geeignet ist zum Vernickeln der Metalle auf galvanoplastischem Wege (Seite 43), giebt beim Erkalten oder Verdampfen im Vacuo säulenförmige Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, SO_3 + 2H_3N + 2HO$ (schwefelsaurem und Nickeloxydul-Ammoniak: $AmO, NiO + AmO, SO_3$, Gmelin). Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Weingeist, kann deshalb aus der erwähnten Lösung auch durch Weingeist ausgefällt werden, wo es als hellblaues Pulver auftritt. Die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt, es entweicht Ammoniak und Oxydulhydrat scheidet sich aus (Erdmann). Nach Fritzsche lässt sich die Verbindung ohne Weingeist nicht krystallisirt erhalten, man muss nach ihm zu der ammoniakalischen Lösung Weingeist setzen, bis eine permanente Ausscheidung erfolgen will, und dann auf die Oberfläche derselben eine Schicht Weingeist giessen, wonach schöne Krystalle anschiessen. Die Verbindung entspricht dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak, dem *Cuprum sulfurico-ammoniatum*.

Unterschwefelsaures Nickeloxydul: NiO, S_2O_5. — Wie das Kobaltsalz zu erhalten. Die grüne Lösung giebt beim Verdunsten lange, dünne, grüne Prismen, deren Wassergehalt 6 Aeq. beträgt. — Setzt man zu der Lösung des Salzes Ammoniak, so scheidet sich unterschwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, S_2O_5 + 3H_3N$ als blaues Pulver aus; löst man dies in erwärmter Ammoniakflüssigkeit, so erhält man die Verbindung in schönen violblauen Blättchen (platten Prismen). Sie wird durch Wasser zersetzt.

Schwefligsaures Nickeloxydul: NiO, SO_2. — In Wasser suspendirtes, frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat löst sich leicht beim Einleiten von Schwefligsäuregas. Die Lösung giebt beim Verdampfen im Wasserbade eine undeutlich krystallinische Masse (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 67, S. 391), bei allmäliger Verdunstung schöne tetraëdrische Krystalle des Salzes: $NiO, SO_2 + 6HO$ (Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, S. 259, Bd. 64, S. 240). Dasselbe ist un-

löslich in Wasser, löslich in schwefligsäurehaltigem Wasser, wird beim Erhitzen mit Wasser undurchsichtig, wahrscheinlich wegen Austreten von Wasser. Beim Kochen der Lösung von Nickeloxydulhydrat in schwefliger Säure erhielt Muspratt in der That ein Salz mit nur 4 Aeq. Wasser. Metallisches Nickel wird von wässeriger schwefliger Säure unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Nickeloxydul aufgenommen und beim Verdunsten der Lösung schiesst zuerst das erstere Salz an (Fordos und Gélis).

Aus der Lösung des schwefligsauren Nickeloxyduls in Ammoniakflüssigkeit fällt Weingeist einen hellblauen krystallinischen Niederschlag von schwefligsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, SO_2 + 1\frac{1}{2} H_3N + 3HO$, das in wenig Wasser löslich ist, von mehr Wasser zersetzt wird (Rammelsberg).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul: $NiO, S_2O_2 + 6HO$. — Ist wie das Kobaltsalz durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul und unterschwefligsaurem Strontian zu erhalten. Die grüne Lösung giebt es beim Verdampfen über Schwefelsäure in grünen Krystallen, welche genau die Form des Magnesiasalzes zeigen. Beim Erhitzen gehen Wasser, Schwefel und schweflige Säure fort und es bleibt ein gelber Rückstand von Schwefelnickel (Rammelsberg, Pogg. Annalen, Band 56). — Die Lösung des Nickels in schwefliger Säure, aus welcher beim Verdunsten zuerst Schwefligsäure-Salz anschiesst, liefert bei weiterem Verdunsten Unterschwefligsäure-Salz (Fordos und Gélis).

Vermischt man eine concentrirte Auflösung des Salzes mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Alkohol ein blaues krystallinisches Pulver von unterschwefligsaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, S_2O_2 + 2H_3N + 6HO$ abscheidet. Es wird an der Luft schnell zersetzt.

Selensaures Nickeloxydul: NiO, SeO_3 krystallisirt, nach Mitscherlich, mit 6 Aeq. Wasser in der Form des analogen Schwefelsäure-Salzes. — Selenigsaures Nickeloxydul gleicht dem entsprechenden Kobaltsalze, nur dass es grün ist (Berzelius).

Salpetersaures Nickeloxydul: $NiO, NO_5 + 6HO$ wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul u. s. w. in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in smaragdgrünen Säulen erhalten, welche in feuchter Luft zerfliessen und in Weingeist löslich sind (Millon). Beim Erhitzen geben sie zuerst gelbliches basisches Salz, dann Oxyd und zuletzt bleibt Oxydul zurück.

Die warm bereitete concentrirte Auflösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit giebt beim Erkalten grosse blaue Octaëder von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO, NO_5 + 2H_3N + HO$ (siehe oben die analoge Schwefelsäure-Verbindung), welche an der Luft Ammoniak entlassen, von Wasser unzersetzt gelöst werden (Erdmann, auch Fritzsche). Laurent fand darin 1 Aeq. Wasser mehr (Liebig und Kopp, Jahresbericht 1852, S. 412).

Robert Schwarz hat eine Verbindung von Nickelchlorür-Ammoniak und salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak in azurblauen, ziemlich grossen Octaëdern erhalten. Sie entsprach der Formel: $(3 H_3 N, Ni Cl) + 6 (2 H_3 N, Ni O, N O_5, H O) + 10 H O$ (Pharm. Centralbl. 1851, S. 95).

Salpetrigsaures Nickeloxydul. Durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali erhielt Fischer, indess schwierig, salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali in kleinen, schönen Octaëdern von bräunlichrother Farbe, die sich in Wasser zu einer grünen Lösung leicht lösten. Selbst die gelindeste Wärme muss bei der Darstellung vermieden werden (Pogg. Annal. Bd. 74, S. 115).

Chlorsaures Nickeloxydul: $Ni O, Cl O_5 + 6 H O$. — Das Salz wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Die grüne Lösung giebt es beim Eindunsten über Schwefelsäure in schönen regulären Octaëdern von dunkelgrüner Farbe, welche an der Luft schnell zerfliessen, von Alkohol gelöst werden. Sie schmelzen leicht in dem Krystallwasser, geben dann Wasser, Chlor und Sauerstoff aus, mit Zurücklassung eines schwarzen Gemenges von Nickeloxydul und Chlorür, das beim gelinden Glühen in gelbgrünes basisches Chlorür, bei anhaltendem Glühen unter Luftzutritt in reines Nickeloxydul von silbergrauer Farbe verwandelt wird (Wächter, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 30, S. 321).

Bromsaures Nickeloxydul: $Ni O, Br O_5 + 6 H O$. Wie das Kobaltsalz zu erhalten, dem es, bis auf die Farbe, welche grün ist, völlig gleicht. — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit fällt Weingeist eine blaugrüne Krystallmasse von bromsaurem Nickeloxydul-Ammoniak (Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 25, S. 226).

Jodsaures Nickeloxydul: $Ni O, J O_5 + H O$ wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Hellgrünes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — Die Lösung in Ammoniakflüssigkeit giebt auf Zusatz von Weingeist ein hellblaues krystallinisches Pulver der Ammoniakverbindung: $Ni O, J O_5 + 2 H_3 N$ (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 44, S. 545 u. f.).

Kohlensaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt. Der apfelgrüne Niederschlag, welcher durch kohlensaure Alkalien in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze entsteht, ist eine Verbindung von Kohlensäure-Salz und Oxydulhydrat (basisches Salz) und zwar scheint vorzugsweise die Verbindung (bei 100° getrocknet): $2 (Ni O, C O_2) + 3 (Ni O, H O) + 2 H O$ gebildet zu werden (H. Rose). Sie wird von kohlensaurem Ammoniak mit hellblauer Farbe gelöst, und diese Lösung setzt beim Verdunsten eine Ammoniakverbindung als krystallinische Rinde ab.

Bei Fällung des schwefelsauren Nickeloxyduls mit überschüssigem zweifach kohlensaurem Kali entsteht ein hellgrüner voluminöser Nieder-

schlag, in welchem sich nach einigen Wochen dunkelgrüne Prismen bilden, welche durch Wasser sogleich zersetzt werden. Sie sind eine Verbindung von kohlensaurem Nickeloxydul mit zweifach kohlensaurem Kali, entsprechend der Formel: $2(NiO, CO_2) + KaO, 2CO_2 + 10HO$. (H. Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 239). Deville, welcher die Verbindung wie die analoge Kobaltverbindung erhielt, fand 9 Aeq. Wasser (a. a. O. S. 249). Wird bei der Fällung anderthalb kohlensaures Kali, anstatt des zweifach kohlensauren angewandt, so resultirt kohlensaures Nickeloxydul-Kali: $NiO, CO_2 + KaO, CO_2 + 4HO$ in apfelgrünen, kleinen, glänzenden Krystallen und mit anderthalb kohlensaurem Natron wird kohlensaures Nickeloxydul-Natron: $NiO, CO_2 + NaO, CO_2 + 10HO$ in Würfeln oder Rhomboëdern erhalten (Deville a. a. O. S. 249).

$_c$Phosphorsaures Nickeloxydul. Der hellgrüne Niederschlag, welcher durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron in den Auflösungen der Nickeloxydulsalze hervorgebracht wird, ist nach Rammelsberg: $3NiO, {}_cPO_5 + 7HO$. Er wird beim Erhitzen gelb: wässerige Phosphorsäure löst ihn (Pogg. Annal. Bd. 68, S. 383). — Aus der Auflösung in Ammoniakflüssigkeit schlägt Weingeist eine hellblaugrüne krystallinische ammoniakhaltige Verbindung nieder (Erdmann).

$_b$Phosphorsaures Nickeloxydul. Paraphosphorsaures Nickeloxydul. Das Salz wird als hellgrünes Pulver erhalten durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit paraphosphorsauren Natron. Es ist in paraphosphorsaurem Natron, Mineralsäuren und Ammoniak löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung wird es durch Alkohol nicht gefällt; war es kobalthaltig, so scheidet sich die Kobaltverbindung aus.

Aus der Lösung in schwefliger Säure fällt das Salz beim Kochen krystallinisch nieder. Es entspricht der Formel: $2NiO, {}_bPO_5 + 6HO$. (Schwarzenberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 153).

$_a$Phosphorsaures Nickeloxdul; Metaphosphorsaures Nickeloxydul. Die unlösliche, Maddrell'sche Modification des Salzes wird wie das Kobaltsalz erhalten. Sie ist ein grünlich gelbes Pulver, entsprechend der Formel: $NiO, {}_aPO_5$.

Phosphorigsaures Nickeloxydul ist wie das Kobaltsalz zu erhalten. Es scheidet sich erst nach einiger Zeit in Krystallschuppen aus (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul ist wie das Kobaltsalz darzustellen. Es schiesst weniger leicht als dieses, in grünen Krystallen, an (H. Rose).

Borsaures Nickeloxydul. Die Auflösungen der Nickeloxydulsalze werden durch Boraxlösung hellgrün gefällt. Der Niederschlag lässt sich zu einem Glase schmelzen und wird von Säuren leicht gelöst.

Nickellegirungen. Das Nickel bildet mit verschiedenen Metallen ausgezeichnete Legirungen. Die Legirung aus 33 Thln. Eisen

und 1 Nickel ist, nach Stodart und Faraday, weisser als Eisen, eben so dehnbar und rostet weniger leicht. Das Meteoreisen besteht zum grossen Theil aus einer Legirung von Eisen und Nickel. Der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil der berühmten Meteoreisenmasse von Pallas — welche unter Obhut der Petersburger Akademie steht, und noch jetzt über 2000 Pfund wiegt — enthält, nach Berzelius: 88 Eisen, 10,7 Nickel und sehr geringe Mengen von Kobalt, Mangan, Kupfer, Zinn; der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil (1/2 Proc. betragend): 68 Eisen, 17,7 Nickel, 14 Phosphor. — Die Legirung aus Nickel, Kupfer und Zink, welche das bekannte Argentan oder Neusilber bildet, soll bei dem Kupfer besprochen werden.

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kobalts und Nickels. — Kobalt und Nickel werden für die quantitative Bestimmung am besten als Oxydulhydrat durch Kalilauge oder Natronlauge gefällt. Der Niederschlag muss sehr sorgfältig mit kochendem Wasser ausgesüsst werden.

Der Nickelniederschlag hinterlässt nach dem Glühen unter Luftzutritt Nickeloxydul, aus welchem die Menge des Nickels berechnet wird.

Mit dem Kobaltniederschlage verhält es sich anders, er hinterlässt Oxyduloxyd von nicht constanter Zusammensetzung (S. 14). Man reducirt deshalb daraus das Metall durch Wasserstoffgas, was am bequemsten in einem Porzellantiegel geschehen kann. Die Temperatur muss bei der Reduction schliesslich eine hohe sein, damit nicht das Metall pyrophorisch zurückbleibe. Fremy giebt an, dass das Metall alkalisch reagire, weil das durch Kali oder Natron gefällte Kobaltoxydulhydrat stets Alkali enthalte. H. Rose und Rammelsberg erwähnen nichts davon, und sollte wirklich Alkali bei dem Metalle sein, so wird man es durch Wasser entfernen können.

Das Kobalt kann auch als oxalsaures Kobaltoxydul gefällt werden. Man giebt zu der Kobaltlösung Oxalsäure oder saures oxalsaures Kali und neutralisirt dieselbe mit kohlensaurem Alkali so weit, dass noch eine schwach saure Reaction bleibt. Nach längerer Zeit, oft nach mehreren Tagen, erfolgt die Fällung vollständig, wobei sich der Niederschlag so fest an das Glas ansetzt, dass er nur schwierig zu sammeln ist. Man süsst mit kaltem Wasser aus, und glüht im Wasserstoffgasstrome.

Wenn in den Kobalt-Lösungen Ammoniaksalze vorkommen, oder wenn sie ammoniakalisch sind, so werden sie nicht durch Kali und Natron gefällt. Man scheidet dann das Kobalt als Schwefelkobalt durch Schwefelammonium aus der eventuell neutralisirten oder ammoniakalisch gemachten Lösung. Das Schwefelkobalt lässt sich leicht aussüssen und oxydirt sich dabei nicht. Nachdem es mit dem Filter im Porzellantiegel geröstet worden, löst man es in Salpeter-Salzsäure und diese, durch Abdampfen möglichst neutral gemachte Lösung fällt man durch Natronlauge. Man kann die Lösung auch unter Zusatz von Schwefelsäure abdampfen und die rückständige Salzmasse bis zum Verjagen der

überschüssigen Säure erhitzen, wonach dann neutrales schwefelsaures Kobaltoxydul zurückbleibt. Beim Vorhandensein von Phosphorsäure und Borsäure muss das Kobalt ebenfalls als Schwefelkobalt gefällt werden.

Das Nickeloxydul wird aus seinen Lösungen, auch wenn sie Ammoniaksalze enthalten und ammoniakalisch sind, durch Kalilauge oder Natronlauge vollständig gefällt, man hat also in diesem Falle nicht nöthig, Schwefelammonium anzuwenden. Verlangt das Vorkommen anderer Körper, wie Phosphorsäure, Borsäure, die Fällung des Nickels durch Schwefelammonium, so muss man die mit Schwefelammonium versetzte Lösung in einem mit Papier bedeckten Becherglase so lange in gelinder Wärme stehen lassen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit die bräunliche, von Schwefelnickel herrührende Farbe verloren hat (S. 46).

Die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle scheidet man durch Schwefelwasserstoff von dem Kobalt und Nickel.

Von den durch Schwefelammonium nicht fällbaren Metallen resp. Basen, also den alkalischen Erden und Alkalien, scheidet man Kobalt und Nickel durch Schwefelammonium.

Es ist daher nur die Scheidung des Kobalts und Nickels von denjenigen Metallen, resp. Basen, im Speciellen zu besprechen, welche gleichzeitig mit ihnen durch Schwefelammoninm gefällt werden, wie Eisen, Thonerde, Mangan, Zink, sowie die Scheidung der beiden Metalle von einander.

Zur Scheidung des Kobalts und Nickels von Eisen wird das in der Lösung befindliche Eisen in Eisenchlorid umgewandelt, und dann wird die Lösung in der Kälte mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt stehen gelassen, unter häufigem Umrühren oder Umschütteln. Eisenoxyd fällt nieder, Kobalt und Nickel bleiben vollständig in Lösung. In dem barythaltigen Eisenoxyde wird das Eisenoxyd auf bekannte Weise bestimmt, aus der Lösung fällt man, nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure, das Kobalt und Nickel. Auf gleiche Weise lassen sich Kobalt und Nickel von der Thonerde trennen und überhaupt von allen Basen, welche in der Kälte aus den Lösungen ihrer Salze durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen werden.

Von dem Mangan kann man das Kobalt dadurch scheiden, dass man beide Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle aus der Lösung fällt, und dann sehr verdünnte Salzsäure oder concentrirten Essig bis zur schwach sauren Reaction hinzufügt, wodurch das Schwefelmangan zersetzt und gelöst wird, das Schwefelkobalt ungelöst bleibt. Fällt man aus der Manganlösung durch Schwefelammonium nochmals Schwefelmangan, und fügt man dann nochmals Salzsäure oder Essigsäure hinzu, so können die Spuren von dabei befindlichem Schwefelkobalt beseitigt werden.

Die Scheidung des Nickels von Mangan lässt sich ebenfalls auf diese Weise, indess nicht so vollständig, bewerkstelligen. Verwandelt man die durch Kalilauge gefällten Oxyde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, oder durch Erhitzen in einem Strome

Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle, und behandelt man diese mit angesäuertem Wasser, so wird die Scheidung vollständiger sein. — Nach Schiel fällt Chlorgas aus einer mit essigsaurem Natron versetzten Lösung von Nickelchlorür und Manganchlorür Mangansuperoxyd, während das Nickelsalz dadurch nicht afficirt wird.

Zur Scheidung des Kobalts von Mangan können übrigens auch die meisten der Wege eingeschlagen werden, welche zur Scheidung des Kobalts von Nickel in Anwendung kommen.

Zur Scheidung des Nickels von Zink, welche bei der Analyse des Neusilbers vorkommt, wird am zweckmässigsten das von Wöhler angegebene Verfahren befolgt. Man vermischt die concentrirte Lösung der beiden Metalle mit Kalihydrat im Ueberschusse und fügt dann soviel Blausäure hinzu, dass der Niederschlag sich wieder löst. Aus dieser Lösung fällt nun Einfach-Schwefelkalium Schwefelzink, während das Nickel in Lösung bleibt. Hat sich die Flüssigkeit nach einiger Digestion geklärt, so filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit schwacher Schwefelkaliumlösung aus. Die Nickellösung wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht, bis das Cyanür zerstört ist, dann wie gewöhnlich behandelt. Es muss bemerkt werden, dass Schwefelammonium nicht anstatt des Schwefelkaliums genommen werden kann. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 376).

Auf welche Weise Kobalt und Nickel von einander getrennt werden können, ist im Allgemeinen schon bei der Verarbeitung der Kobalterze und Nickelerze besprochen worden. Hier mag nur noch das folgende Specielle darüber gesagt werden.

Die Methode von Laugier (S. 6) ist aufgegeben worden, weil sie nicht so genaue Resultate liefert, als die Zeit fordert. Ebenso hat man die Methode von Phillips verlassen, welche sich darauf gründet, dass Kalilauge aus einer ammoniakalischen Lösung eines Nickelsalzes Nickeloxydulhydrat fällt, während dieselbe nicht auf eine ammoniakalische Lösung eines Kobaltsalzes wirkt, wenn in dieser nicht eine Höheroxydation des Kobaltoxyduls durch den Sauerstoff der Luft erfolgt ist. Eine solche ist aber kaum zu vermeiden (S. 12 und 46).

Wir verdanken H. Rose und Liebig zwei treffliche Methoden zur Scheidung der beiden Metalle. Nach H. Rose wird auf folgende Weise operirt. Man arbeitet zunächst so, dass eine Lösung resultirt, welche die beiden Metalle als Chlorüre enthält. Diese Lösung, welche sauer sein muss, wird stark verdünnt (auf 2 Grm. der Metalle oder Oxyde mit 2 Pfd. Wasser), und dann wird mehrere Stunden lang Chlorgas durch dieselbe geleitet, so dass sich über der Lösung in der Flasche eine Atmosphäre von Chlorgas befindet. Dann giebt man einen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt hinzu und lässt das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen, während welcher Zeit man öfters umschüttelt. Das Kobalt wird als schwarzes Oxyd gefällt, das Nickel bleibt in Lösung. Aus der Lösung wird, nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure, das Nickel-

oxydul mittelst Kalihydrat gefällt. Das schwarze barythaltige Kobaltoxyd wird in Salzsäure gelöst und aus der Lösung wird, nach Beseitigung des Baryts, ebenfalls durch Kalihydrat Kobaltoxydul gefällt.

Nach Liebig werden die durch Fällung erhaltenen Hydrate von Kobaltoxydul und Nickeloxydul mit Blausäure und Kalilauge behandelt, bis sie gelöst sind. Diese Lösung wird nun in einem Kolben einige Zeit lang gekocht, wodurch das Kaliumkobaltcyanür sich in Kobalticyankalium verwandelt, während das Kaliumnickelcyanür unverändert bleibt. Wenn nun der warmen Lösung aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zugesetzt wird, so wird alles Nickel als Oxydulhydrat gefällt, das Quecksilber tritt an die Stelle des Nickels. Der entstehende Niederschlag ist anfangs grünlich, beim Ueberschusse des Quecksilberoxyds nimmt er eine schmutzig gelblichgraue Farbe an. Nach dem Auswaschen und Glühen giebt er reines Nickeloxydul.

Aus der das Kobalt enthaltenden Flüssigkeit fällt man nun am besten, nach Wöhler, das Kobalt durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Man neutralisirt die Flüssigkeit sorgfältig mit Salpetersäure und mischt eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu. Alles Kobalt wird als Kobalticyanquecksilber gefällt in Gestalt eines weissen schweren Niederschlages, der sich leicht auswaschen lässt. Er verwandelt sich beim Glühen unter Luftzutritt in schwarzes Kobaltoxyduloxyd. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 70, S. 256.)

Anstatt das Nickel durch Quecksilberoxyd aus der fraglichen Flüssigkeit zu fällen, kann man dieselbe auch, nach Liebig, auf folgende Weise weiter behandeln. Man übersättigt sie, nachdem sie erkaltet ist, mit Chlorgas, indem man den entstehenden Niederschlag von Nickelcyanür durch Zusatz von Aetznatron stets wieder in Lösung bringt. Das Chlor hat auf die Kobalticyanverbindung keine Wirkung, während es das Kaliumnickelcyanür zersetzt und zuletzt alles Nickel als schwarzes Oxyd fällt. Die Operation darf nicht in der Wärme vorgenommen werden, indem sonst Kobaltoxyd mit niederfällt, und es muss darauf gesehen werden, dass beim Einleiten des Chlorgases die Flüssigkeit stark alkalisch ist (Annal. d. Chem. u. Pharmac. Bd. 87, S. 128).

Uran.

Zeichen: U oder Ur. — Aequivalent: 60 oder 750 nach Peligot's Analysen des oxalsauren und essigsauren Uranoxyds (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38. S. 152). Dieselbe Zahl war schon früher von Peligot, ziemlich willkürlich und mit der Tendenz, ein einfaches Multiplum des Wasserstoff-Aequivalents zu erhalten, nach beträchtlich von einander abweichenden Analysen des Uranchlorürs, angenommen worden (Pharm. Central-Blatt

1842. S. 321 u. f., Annal. d. Chem. u. Pharm. 41. 148). — Nach Wertheim berechnet sich aus der Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons die Zahl 746,35 oder 59,7 (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29. S. 213). — Ebelmen berechnet aus der Gewichtszunahme des Uranoxyduls, beim Erhitzen in einem Strome Sauerstoffgas, wodurch es in Oxyduloxyd umgewandelt wird, die Zahl 742,875 oder 59,4 (Pharm. Central-Blatt 1842, S. 865; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 44. S. 292). Diese Zahl hat Berzelius adoptirt, indem er sagt, dass ihm die von Ebelmen angestellten Versuche die genauesten schienen. — Rammelsberg erhielt bei den Versuchen über das Aequivalent des Urans sehr abweichende Resultate; die gelungensten Versuche ergaben Zahlen zwischen 725 bis 750. (Pogg. Annal., Bd. 59, S. 1 u. f. und Bd. 66, S. 91 u. f.). — Aus dem früheren Aequivalente: 2711,358, welches sich auf Arfvedson's Versuche (siehe unten) über die Gewichtszunahme bei der Umwandlung des Oxyduls in Oxyduloxyd durch Erhitzen unter Luftzutritt stützt, berechnet sich die Zahl 803,786, (64,3 wenn $H = 1$), nämlich $\frac{2711{,}358 - 300}{3}$, während als Mittel aus Arfvedson's Versuchen und den analogen Versuchen von Berzelius und Marchand die Zahl: 802,376 erhalten wird (Berzelius' Jahresbericht, Bd. 22. S. 118).

Im Jahre 1789 erkannte Klaproth in der Pechblende, einem Minerale, welches sich vorzüglich zu Johanngeorgenstadt im sächsischen Erzgebirge und zu Joachimsthal im böhmischen Erzgebirge findet, die Gegenwart eines bis dahin unbekannten Metalles, welches er nach dem Planeten Uranus Uranium nannte. Richter, Bucholz, Lecanu, Brandes, vorzüglich aber Berzelius und Arfvedson stellten später Untersuchungen über dies neue Metall an, und Letzterer bestimmte das Aequivalent zu 2711,358, indem er den, durch Erhitzen einer seiner Sauerstoffverbindungen und des Chloruránkaliums unter Wasserstoffgas erhaltenen Körper für das wirkliche Metall, das beim Verbrennen dieses Körpers an der Luft entstehende grünliche Oxyd für das Oxydul: UO nahm. Der Umstand, dass dies Metall in durchscheinden braunrothen Krystallen auftrat, welche ein dunkelrothes Pulver gaben, dass es also Eigenschaften zeigte, welche von den Eigenschaften der dem Uran im chemischen Charakter ähnlichen Metalle sehr abwichen, das hohe Aequivalent desselben (es war das grösste unter den Aequivalenten der Elemente), die Nichtübereinstimmung seiner specifischen Wärme mit diesem Aequivalente gaben späterhin oft Veranlassung zu Betrachtungen über dasselbe.

Im Jahre 1840 fand nun Peligot, dass der für Uranmetall genommene Körper noch Sauerstoff enthalte, also eine Oxydationsstufe des eigentlichen Metalles sei, und es gelang ihm auch, das Metall selbst aus dem Chlorür zu isoliren. Die Beständigkeit dieser Oxydationsstufe, in Folge der sie nicht einmal beim Glühen unter Wasserstoffgas Sauerstoff abgiebt, war die Ursache, dass man sie für das Metall nahm. Peligot erhitzte dieselbe, gemengt mit Kohle, in einem Strome Chlorgas und erhielt grüne Krystalle einer Chlorverbindung unter Entwickelung von Kohlenoxyd und

Kohlensäure, was den Gehalt an Sauerstoff offenbarte. Bei der Analyse dieser Chlorverbindung wurden in einem Versuche aus 100 Thln. derselben 37 Chlor, und durch Fällung mit Ammoniak, Glühen des Niederschlages, 73 Thle. des Körpers erhalten, den man früher für das Uranoxydul (UO) hielt, und worin, nach dem damals geltenden Aequivalente, 70,4 Metall und 2,6 Sauerstoff enthalten sein sollten. Addirt man die Menge des erhaltenen Chlors und die so berechnete Menge des Metalles, so ergiebt sich ein Ueberschuss von 7,4 Thln., ($37 + 70,4 = 107,4$) welcher nur von Sauerstoff herrühren kann, der in dem sogenannten Uranmetalle enthalten sein musste.

Seit Peligot's Entdeckung ist nun das Uran mit seinen Verbindungen ein Gegenstand der Untersuchung für viele Chemiker gewesen, von denen vorzüglich Ebelmen, Rammelsberg, Wertheim, Kühn zu nennen sind. Aus diesen Untersuchungen hat sich, in Hinsicht auf die Oxydationsstufen des Urans und des Aequivalents desselben, so wie in Hinsicht auf die Beziehung, welche zwischen dem Aequivalente des wirklichen Metalls und dem Aequivalente des früheren, vermeintlichen Metalles stattfindet, im Allgemeinen das Folgende herausgestellt:

Das frühere Uran ist ein dem Eisenoxydul proportionales Uranoxydul: UO, das grüne Oxyd aber, welches man früher für das Oxydul: UO hielt, ist ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Uranoxyduloxyd: U_3O_4, das ist UO, U_2O_3.

Bei der Umwandlung des Oxyduls (des früheren Urans) in dies grüne Oxyduloxyd, welche beim Erhitzen unter Zutritt der Luft erfolgt, wird daher von jenem noch $^1/_3$ soviel Sauerstoff aufgenommen als es schon enthält, von 3 Aeq. nämlich 1 Aeq. (3 UO, das ist U_3O_3, und O geben U_3O_4), gerade so wie von 3 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Sauerstoff aufgenommen wird, wenn sich dasselbe in das Oxyduloxyd: Fe_3O_4 verwandelt.

Da man nun, wie vorhin erwähnt, früher glaubte, dass bei dieser Umwandlung des Oxyduls (des früheren Metalls) in grünes Oxyduloxyd (früher Oxydul) 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff aufnähme, damit das Oxydul UO bildend, so ergiebt sich, dass in der Gewichtsmenge des früheren Urans, welche dessen Aequivalent repräsentirt, und welche bei der Umwandlung in grünes Oxyduloxyd sich um das Gewicht von 1 Aeq. Sauerstoff vermehrt, enthalten sein muss das Gewicht von 3 Aeq. Sauerstoff und von 3 Aeq. des wirklichen Metalles, dass, mit anderen Worten, das Aequivalent des früheren Urans die Summe ist von 3 Aeq. Sauerstoff und 3 Aeq. wirklichem Uranmetall.

Arfvedson hatte aus der Gewichtszunahme des frühern Metalles (des jetzigen Oxyduls) bei der Umwandlung in das Oxydul (des jetzigen Oxyduloxyds) das Aequivalent des Metalls, wie oben gesagt, zu 2711,358 ($O = 100$) berechnet, zieht man davon ab die Zahl 300, das Gewicht von 3 Aeq. Sauerstoff, so bleibt die Zahl 2411,358 für 3 Aeq. wirkliches Metall, und es wird hiernach das Aequivalent des jetzigen Metalls,

$\frac{2411,358}{3} = 803,786$. Berzelius und Marchand erhielten damit sehr annähernd übereinstimmende Resultate, aber spätere Versuche von Rammelsberg, bei denen auch umgekehrt der Gewichtsverlust ermittelt wurde, welchen das grüne Oxyduloxyd bei der Umwandlung in Oxydul erlitt, haben gezeigt, dass auf diesem Wege kein völlig genaues Resultat zu erhalten steht. (Siehe oben).

Ausser dem Uranoxydul: UO und dem Uranoxyduloxyd: UO, U_2O_3 existirt noch ein gelbes Oxyd des Urans, das Uranoxyd, dessen Formel: U_2O_3 schon in der Formel des Oxyduloxyds vorgekommen ist. Gestützt auf die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Oxyds hatte man demselben früher dieselbe Formel: U_2O_3 (Aeq. 5722,716) gegeben. Da nun, wie aus dem Mitgetheilten hinlänglich klar sein wird, 2 Aeq. des frühern Urans (U_2 der ältern Formel) 6 Aeq. wirkliches Metall und 6 Aeq. Sauerstoff enthalten, so wird die ältere Formel für das Uranoxyd zu U_6O_9, oder was dasselbe ist, zu 3 U_2O_3, nach dem Aequivalente des wirklichen Metalls; es ist daher 1 früheres Aequivalent Uranoxyd gleich 3 jetzigen Aequivalenten Uranoxyd, und in allen Verbindungen, in denen man früher 1 Aeq. Uranoxyd annahm, muss man jetzt 3 Aeq. dieses Oxyds annehmen. Die frühere Formel des schön krystallisirenden salpetersauren Uranoxyds: U_2O_3, $3NO_5 + 18HO$, welche die Formel eines neutralen Salpetersäure-Salzes einer Base: R_2O_3 war, wird nun zu $3U_2O_3$, $3NO_5 + 18HO$, das ist zu U_2O_3 $NO_5 + 6HO$, das ist zur Formel eines drittelsauren Salpetersäure-Salzes.

Wenn man das Uranoxydul, das ehemalige Metall, in einem Strome Chlorgas erhitzt, so entsteht, ohne dass Sauerstoff frei wird, eine gelbe krystallinische Verbindung, welche nach ihrem Gehalte an Chlor früher für das dem Uranoxyd proportionale Chlorid, für U_2Cl_3, genommen wurde. Da nun aber 2 Aeq. des frühern Urans aus 6 Aeq. wirklichem Metall und 6 Aeq. Sauerstoff bestehen, so enthält diese Verbindung 6 Aeq. Uran, 6 Aeq. Sauerstoff und 3 Aeq. Chlor, das heisst, so ist diese Verbindung ein Oxychlorid, nach der Formel: $2U_2O_3 + U_2Cl_3$ zusammengesetzt. Weiter unten, bei dem Uranoxyde und bei diesem Oxychloride, wird der Ansicht, welche Peligot über die Constitution dieser Verbindungen und ihrer Salze ausgesprochen hat, Erwähnung geschehen.

Das Uran gehört zu den nicht sehr verbreiteten Metallen. Das wichtigste Erz desselben ist die oben genannte Pechblende, welche, da sie keine Schwefelverbindung des Metalles ist, passender den Namen Uranpecherz erhalten hat. Das Uranpecherz, nierenförmig, derb und eingesprengt im Urgebirge vorkommend, ist im Wesentlichen Uranoxyduloxyd: UO, U_2O_3, enthält aber neben diesem sehr verschiedene andere Erze, so namentlich Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Kobalt- und Nickelerze, Wismuth und Bergart. In der neuesten Zeit hat Wöhler auch Vanad darin aufgefunden (was Kersten bestätigt), und sehr

wahrscheinlich sind auch Zinn-, Zink- und Silber-Erze (silberhaltige Fahlerze) beigemengt.

Rammelsberg fand in dem Uranpecherz von der Grube „Tanne" zu Joachimsthal:

Uranoxyduloxyd	79,15,
Blei	6,2,
Wismuth (blei- und kupferhaltig)	0,65,
Eisen	3,
Arsen	1,12,
Kalkerde	2,8,
Magnesia	0,45,
Kieselsäure	5,3,
Wasser	0,36.

Ebelmen fand darin:

Uranoxyduloxyd	76,
Blei	4,2,
Eisenoxydul	3,1,
Manganoxydul	0,8,
Kalkerde	5,2,
Magnesia	2,
Natron	0,25,
Kohlensäure	3,3,
Kieselsäure	3,5,
Schwefel	0,6,
Wasser	1,8.

Der Kupfer- und Kalk-Uranglimmer (Uranit und Chalcolith) sind nach Rammelsberg: $(3\,RO, PO_5) + 2\,(3\,U_2O_3, PO_5) + 24$ aq., worin R entweder Kupfer oder Calcium bedeutet. Die Mineralien Uranocher (Oxydhydrat) und Uranvitriol (Schwefelsäure-Salz) sind sehr selten.

Das Uranpecherz ist das Material für die Darstellung der verschiedenen Uranverbindungen, und zwar stellt man sich zunächst aus demselben salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd, oder kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak, oder oxalsaures Uranoxyd dar, weil diese Salze, von denen die ersteren drei sehr gut krystallisiren, möglichst frei von Verunreinigungen erhalten werden können. Handelt es sich darum, Uranoxyd-Natron zu gewinnen, welche Verbindung jetzt eine technische Anwendung erleidet, nämlich zur Fabrikation des gelben, grünlich schillernden Glases benutzt wird, so kann man ohne Weiteres auf dieses hinarbeiten (siehe Uranoxyd).

Für die meisten der verschiedenen Methoden der Verarbeitung des Uranpecherzes ist es zweckmässig, dasselbe fein gepulvert vorher mit Salzsäure zu behandeln. Diese wirkt nicht auf das Uranoxyduloxyd, löst aber die kohlensauren alkalischen Erden und einige andere Beimengungen. Sollen sehr beträchtliche Mengen des Minerals verarbeitet werden, so kann man dasselbe auch vorher glühen, oder noch besser rösten.

Nach Arfvedson (und Wittstein) behandelt man das Mineral bei Siedhitze mit Königswasser, welches Schwefel und Bergart, auch Chlorsilber und Chlorblei zurücklässt, verdampft die Lösung bis zur Entfernung des Säureüberschusses, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, wodurch Arsen, Kupfer, Blei, Wismuth und Zinn gefällt werden. Da die Arsensäure erst nach längerer Zeit von Schwefelwasserstoff afficirt wird, so ist es, nach Wöhler, vortheilhaft, die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit etwas schwefliger Säure zu erhitzen, welche die Arsensäure zu arseniger Säure desoxydirt, die nun sofort durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Nach Entfernung der Schwefelmetalle durch Filtriren leitet man Chlorgas durch die Flüssigkeit, oder erhitzt man dieselbe mit Salpetersäure, um das in Folge der Behandlung mit Schwefelwasserstoff entstandene Eisenchlorür in Eisenchlorid umzuwandeln, auch das auf gleiche Weise entstandene Uranoxydul in Uranoxyd wieder überzuführen, hierauf fällt man sie mit Ammoniak. Der Niederschlag besteht aus Eisenoxyd und Uranoxyd-Ammoniak, so wie aus geringen Mengen von Verbindungen der nach der Formel RO zusammengesetzten, in der Flüssigkeit vorkommenden Basen mit Uranoxyd, z. B. Uranoxyd-Magnesia, -Kalkerde, -Kobaltoxydul, -Zinkoxyd. Das Uranoxyd wird nämlich aus seinen Lösungen durch Alkalien niemals rein, sondern immer in Verbindung mit diesen gefällt, und finden sich Magnesia, Zinkoxyd u. s. w. in der Lösung, so geht auch von diesen in den Niederschlag ein (siehe Uranoxyd).

Zur Trennung von Eisenoxyd übergiesst man den erhaltenen Niederschlag, nachdem er gehörig ausgesüsst worden, mit einer nicht sehr concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammon, welche das Eisenoxyd ungelöst lässt. Wird nun die abfiltrirte Lösung eingekocht, so scheidet sich, in dem Maasse als Ammoniak entweicht, gelbes pulvriges kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak aus, und setzt man das Kochen nicht bis zur vollständigen Ausscheidung fort, so bleiben das etwa vorhandene Zinkoxyd, Kobaltoxyd u. s. w. in Auflösung (Mitscherlich). Um die letzten Antheile der noch bei dem Uranoxyd befindlichen fremden Basen zu entfernen, glüht man das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak unter Luftzutritt, wodurch es sich in grünes Uranoxyduloxyd verwandelt, während die Verbindungen des Uranoxyds mit den Basen RO unverändert bleiben, hierauf digerirt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, welche die letzteren auszieht, nicht aber das Uranoxyduloxyd. Nach dem Abwaschen ist dies rein. — Delffs schüttelt den, auf erwähnte Weise, durch Aetzammoniakflüssigkeit erhaltenen Niederschlag in einer verschliessbaren Flasche mit einer auf ohngefähr 35° C. erwärmten concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak einige Minuten lang und filtrirt dann sogleich. Aus der abgelaufenen concentrirten Flüssigkeit setzen sich sehr bald schöne rhomboëdrische Krystalle von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak ab, welche, mit etwas Wasser abgespühlt und zwischen Fliess-

papier gepresst, frei sind von Verunreinigungen. Der Rückstand auf dem Filter wird ausgesüsst, die so erhaltene verdünnte Lösung giebt keine Krystalle, sie kann, wie oben angegeben, gekocht werden, um die Uranverbindung daraus zu gewinnen, oder man kann sie mit Weingeist vermischen, welcher die Verbindung ausfällt. — Wöhler räth an, die erhaltene Lösung des Uranoxyds in kohlensaurem Ammoniak allmälig und vorsichtig mit Ammoniumsulfhydrat zu versetzen, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, wodurch, nach ihm, Nickel, Kobalt, Zink als Schwefelmetalle gefällt werden, ohne dass Schwefeluran gleichzeitig niederfällt.

Peligot behandelt das pulverisirte, wenn nöthig, durch Abschlämmen gereinigte Uranpecherz mit Salpetersäure, dampft die entstandene Auflösung zur Trockne ein, übergiesst den Rückstand mit Wasser, welches ein ziegelrothes Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd, Eisenoxyd und arsensaurem Eisenoxyd zurücklässt, und dampft die davon abfiltrirte, grünlichgelbe Auflösung so weit ein, dass sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von noch unreinen salpetersaurem Uranoxyd erstarrt. Nach dem Abtropfen in Glastrichtern krystallisirt man das unreine Salz um, wäscht die neu entstandenen Krystalle mit etwas Wasser, löst sie in Aether, lässt die Lösung freiwillig verdampfen, und krystallisirt die angeschossenen schönen Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd nochmals aus einer heissen wässerigen Lösung. Die Mutterlaugen geben, nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung von Arsen, Kupfer, Blei, Abdampfen zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser, nach dem Eindampfen noch Krystalle des Uransalzes.

Ebelmen behandelt das gepulverte Mineral zuvörderst mit verdünnter Salzsäure, um kohlensauren Kalk, Magnesia und Manganoxydul zu entfernen, wie oben angegeben, vertreibt dann nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen mit Kohle einen Theil des Arsens und Schwefels, zieht die erkaltete Masse mit concentrirter Salzsäure aus, um Eisen, Kupfer und Blei so viel als möglich fortzuschaffen, röstet nach dem Auswaschen, um den Rest von Schwefel und noch einen Theil Arsen zu beseitigen, und löst dann den Rückstand in Salpetersäure auf, wobei nur etwas Quarzsand und Eisenoxyd zurückbleiben. Die entstandene Salpetersäure-Lösung dampft man fast zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Wasser, wobei fast alles Eisen und Arsen als arsensaures Eisenoxyd zurückbleiben, fällt aus der Flüssigkeit, nachdem sie mit schwefliger Säure erhitzt worden, durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer und Arsen und verdampft sie dann zur Krystallisation. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus der Mutterlauge entfernt man durch wenig Ammoniak die letzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde, und fällt sie dann, nach dem Filtriren, mit Ammoniak vollständig. Der geglühte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, nachdem er durch Digestion mit Salzsäure von mehreren fremden Basen befreit ist, die Lösung giebt wieder Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd.

Wertheim digerirt das Pecherz mit verdünnter Salpetersäure, welche die Kieselsäure-Salze der Gangart, so wie Schwefel ungelöst lässt, schlägt aus der entstandenen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas Blei, Kupfer und Arsen nieder, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne und löst die erkaltete Masse in Wasser, wobei Oxyde von Eisen, Kobalt und Mangan zurückbleiben. Die entstandene Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dieser Weg ist bei der Verarbeitung nicht zu kleiner Mengen von Pecherz im Laboratorium sehr empfehlenswerth.

Da das essigsaure Uranoxyd noch schwerer löslich ist als das Salpetersäure-Salz, so kann man zur weitern Reinigung das letztere erhitzen, bis sich etwas basisches Salz ausscheidet, dann den gelbrothen Rückstand mit concentrirtem Essig erwärmen, worauf beim Erkalten sehr schöne Krystalle von essigsaurem Uranoxyd erhalten werden (Wertheim).

Peligot fällt, um ein vollkommen reines Uranpräparat als Ausgangspunkt für die Bereitung von Uranverbindungen zu gewinnen, aus der concentrirten Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten salpetersauren Uranoxyds mittelst Oxalsäure oxalsaures Uranoxyd, wäscht dies mit kochendem Wasser, verwandelt es durch Glühen in Uranoxydul, digerirt dies mit concentrirter Salzsäure, wäscht es aus, löst es in Salpetersäure und lässt krystallisiren. Die Operationen werden, wenn nöthig, wiederholt.

Von einer Verarbeitung des Pecherzes, bei welcher Salpetersäure nicht oder doch nur in geringer Menge gebraucht wird und welche weder Glasgefässe noch Porzellangefässe erfordert, wird unten bei Uranoxyd die Rede sein.

Das Uranmetall erhält man, nach Peligot, durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. grünem Uranchlorür und 1 Thl. Kalium in einem Platintiegel über der Spirituslampe. Man bringt in den Tiegel abwechselnde Schichten von plattgedrückten Kaliumkugeln und von frisch bereiteten, vor dem Anziehen von Feuchtigkeit geschützten Uranchlorürs (s. dies), bindet den Deckel des Tiegels mit Draht fest und erhitzt. Die Reaction ist so heftig, dass der Tiegel weissglüht und der Inhalt zum Theil umhergeschleudert wird, weshalb man zweckmässig den Tiegel in einen zweiten grössern setzt und sogleich nach Beginn der Reaction die Lampe entfernt. Man darf die Reduction nur in sehr kleinem Maasstabe ausführen. Nach beendeter Reaction wird stark erhitzt, um das Chlorkalium zu schmelzen und das Uran besser zu sammeln. Hierauf behandelt man mit Wasser, welches das Chlorkalium löst, das Uran ungelöst lässt. Eine geringe Entwickelung von Wasserstoffgas, die hierbei stattfindet, rührt von Kalium oder von einem unzersetzt gebliebenen Subchlorür her. Berzelius bemerkt zu dieser Reductionsmethode des Metalles, dass bei der Reduction im Platintiegel stets etwas Uranplatin gebildet werde, welches sich als metallische Fasern oder Blättchen dem Uran beimenge, und empfiehlt deshalb einen Tiegel von Eisen für die Darstellung des Metalls.

Das auf angegebene Weise erhaltene Metall ist ein schwarzes Pulver. Es hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert, aber an der Luft erhitzt, verbrennt es sehr lebhaft. Mit Chlor bildet es direct grünes Chlorür und mit Schwefel vereinigt es sich unter Lichterscheinung. Von Wasser wird es nicht oxydirt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Die Lösungen sind grün.

Verbindungen des Urans.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Die mit Sicherheit gekannten Oxyde des Urans sind, das Oxydul: UO, das Oxyd: U_2O_3, und das Oxyduloxyd: UO, U_2O_3 (Peligot's olivengrünes Oxyd: U_3O_4). Peligot erwähnt noch der Existenz von Suboxyden, deren eines muthmaasslich der Formel: U_4O_3 entspreche, so wie eines schwarzen Oxydes: U_4O_5 (Oxyduloxyd: $2UO, U_2O_3$).

Uranoxydul. Formel: UO. Aequivalent: 68 oder 850. In 100: Uran 88,2, Sauerstoff 11,8.

Diese Oxydationsstufe des Urans ist es, welche früher für das Uranmetall genommen wurde. Zur Darstellung derselben können mehrere Wege eingeschlagen werden. Man erhält sie durch Erhitzen von Uranoxydoxydul, von Kalium-Uranoxychlorid oder von oxalsaurem Uranoxyd in einem Strome Wasserstoffgas.

Die Desoxydation des Oxyduloxyds erfolgt bei gelinder Glühhitze schnell, unter Erglimmen, wenn dasselbe fein vertheilt ist; ist es dichter, wie das aus dem Salpetersäure-Salze dargestellte, so muss man, durch Drehen der Reductionsröhre, die Oberfläche von Zeit zu Zeit zu erneuern suchen. Das Oxydul tritt als braunes oder bräunlich schwarzes Pulver auf (Arfvedson, Peligot, Ebelmen, Rammelsberg).

Aus dem schmelzenden Kalium-Uranoxychlorid setzt sich das Oxydul bei der Einwirkung von Wasserstoffgas als metallglänzendes Pulver ab, das durch Behandeln mit Wasser von dem Chlorkalium und unzersetztem Salze zu befreien ist und sich unter dem Mikroskope als aus regelmässigen, an den Kanten rothbraun durchscheinenden Octaëdern bestehend zu erkennen giebt (Arfvedson).

Die Einwirkung des Wasserstoffgases auf das oxalsaure Uranoxyd ist sehr heftig, so dass man den Gasstrom mässigen muss. Das erhaltene Oxydul ist zimmetbraun (Peligot), oder kupferroth metallglänzend (Ebelmen).

Sehr bequem zur Darstellung des Oxyduls ist der von Wöhler gezeigte Weg. Man giebt zu der Auflösung von Uranoxyd-Ammoniak in Salzsäure ein Gemenge von Salmiak und Kochsalz im Ueberschuss, dampft zur Trockne und erhitzt die Masse im bedeckten Tiegel, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes. Bei der Behandlung der Masse mit Wasser

bleibt das Oxydul als schwarzes Krystallpulver zurück, ähnlich dem aus dem Oxychlorid erhaltenen.

Aus der Auflösung von Uranchlorür: U Cl, und der Uranoxydulsalze fällt Ammoniak röthlich braunes Uranoxydulhydrat, das beim Kochen mit Wasser schwarz wird, und nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser und Trocknen im Vacuo schwarze zusammenhängende Klumpen giebt.

Das Uranoxydul nimmt begierig aus der Luft Sauerstoff auf, besonders das fein vertheilte; das aus dem Oxalsäure-Salze dargestellte ist sogar pyrophorisch. Man muss das Oxydul deshalb in dem Wasserstoffgasstrome erkalten lassen und die Röhre, in welcher die Reduction ausgeführt wurde, an beiden Seiten abschmelzen. Das krystallinische Oxydul aus dem Oxychloride, oder nach Wöhler's Methode bereitet, zeigt die geringste Neigung, sich höher zu oxydiren. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu grünem Oxyduloxyd, unter Aufnahme von noch einem Drittheil so viel Sauerstoff als es schon enthält (3 U O und O geben U O, $U_2 O_3$). Da es fast unmöglich ist, das Oxydul bei dem Wägen vollständig vor Oxydation zu schützen, so hat es nicht gelingen wollen, das Aequivalent des Urans aus dieser Gewichtszunahme bei der Verwandlung in Oxyduloxyd, oder aus der Gewichtsabnahme bei der Desoxydation des letzteren genau zu bestimmen (siehe oben).

Das feuchte Uranoxydulhydrat wird selbst von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure aufgelöst; das geglühte Oxydul wird davon nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure löst es aber, Salpetersäure ebenfalls, und zwar leicht, unter Umwandlung in Oxyd.

Der Phosphorsalzperle ertheilt das Uranoxydul in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre eine grüne Farbe, welche beim Erkalten an Intensität zunimmt, während die ähnliche durch Eisenoxydul hervorgebrachte Färbung beim Erkalten schwächer wird (Delffs).

Die Uranoxydulsalze sind grün und geben grüne Auflösungen. Sie werden, noch leichter als die Eisenoxydulsalze, durch oxydirende Mittel in Oxydsalze umgewandelt, so durch Salpetersäure und durch Einwirkung der Luft. Aus Gold- und Silber-Lösungen fällen sie metallisches Gold und Silber. Aetzende Alkalien fällen, wie schon oben gesagt, aus ihren Lösungen rothbraunes Hydrat; kohlensaure Alkalien erzeugen in denselben, unter Entweichen von Kohlensäure, einen grünen Niederschlag, der sich in Uebermaass, besonders von kohlensaurem Ammoniak, etwas löst, und der nach dem Auswaschen und Trocknen Hydrat ist (Rammelsberg).

Uranoxyd. Formel: $U_2 O_3$. Aequivalent: 144 oder 1800. In 100: Uran 83,3, Sauerstoff 16,7.

Dies Oxyd wird durch Zersetzung des Salpetersäure-Salzes in gelinder Hitze erhalten. Man trocknet das Salz über Feuer, in einer Platinschale oder Porzellanschale bis zur beginnenden Zersetzung, bringt es dann in unten zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt diese im Oelbade

auf etwa 250° C., bis nicht mehr saure Dämpfe entweichen. Es bleibt chamoisgelbes säurefreies Oxyd zurück (Jacquelain und Peligot). Ebelmen erhielt das Oxyd, indem er auf ähnliche Weise das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak (siehe dies) zersetzte, als ziegelrothes Pulver.

Wenn man salpetersaures Uranoxyd in wasserfreiem Alkohol löst und die Lösung unterhalb Siedhitze verdunstet, so beginnt, bei einer gewissen Concentration, eine heftige Reaction zwischen Alkohol und Säure, es entweichen salpetrige Säure, Salpeteräther, Aldehyd, Ameisensäure, und es bleibt eine orangefarbene aufgeblähte Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Uranoxydhydrat: $U_2O_3 + HO$ (5,9 Proc. Wasser) zurücklässt (Malaguti, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 231). Nach Berzelius ist die Anwendung von Alkohol überflüssig. Man hat, nach ihm, nur nöthig, das Salpetersäure-Salz in einem bedeckten Glase im Sandbade zu erhitzen, so lange noch die Entwickelung von Salpetersäure bemerkbar ist; es bleibt ein basisches Salz, welches beim Kochen mit Wasser schön gelbes Hydrat hinterlässt, indem ein weniger basisches Salz sich auflöst (Jahresbericht, Bd. 24, S. 118). Das Hydrat soll auch dadurch erhalten werden können, dass man gut ausgewaschenes feuchtes Uranoxydulhydrat an der Luft sich höher oxydiren lässt, und nach Ebelmen verwandelt sich der dunkle Niederschlag, welcher in einer Lösung von oxalsaurem Uranoxyd durch Einwirkung des Sonnenlichts entsteht, beim Auswaschen und Trocknen allmälig in gelbes Oxydhydrat.

Selbst in einem gut regulirten Metallbade lässt sich, nach Malaguti, das Wasser nicht aus dem Hydrat vollständig entfernen, ohne dass gleichzeitig etwas Sauerstoff ausgetrieben wird, während Ebelmen angiebt, dass das von ihm dargestellte Hydrat beim Erhitzen auf 300° C. in wasserfreies ziegelrothes Oxyd verwandelt worden sei. Bei höherer Temperatur erhitzt, verwandelt sich das Uranoxyd und das Oxydhydrat in grünes Oxyduloxyd: UO, U_2O_3.

Durch Fällen der Auflösungen der Uranoxydsalze mittelst Alkalien kann das Oxydhydrat nicht dargestellt werden. Neben der Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, also als Base zu fungiren, besitzt das Uranoxyd nämlich auch die Eigenschaft, mit den stärkeren Basen Verbindungen einzugehen, in denen es gleichsam die Rolle einer Säure spielt und die man deshalb auch wohl Uransäure-Salze genannt hat. Versucht man, Uranoxyd durch Kali, Natron, Ammoniak oder Baryt u. s. w. aus der Auflösung eines Uranoxydsalzes abzuscheiden, so ist der entstehende gelbe Niederschlag resp. Uranoxyd-Kali, Uranoxyd-Natron, Uranoxyd-Ammon, Uranoxyd-Baryt u. s. w. (uransaures Kali, uransaures Natron, uransaures Ammon, uransaurer Baryt).

Wendet man zur Fällung kohlensaure Alkalien an, so entstehen schön hellgelbe Niederschläge, in denen neben dem Alkali auch Kohlensäure enthalten ist, und welche sich in einem Uebermaasse des Fällungsmittels leicht auflösen.

Kommt neben dem Uranoxydsalze in der Auflösung eine alkalische Erde, eine Erde oder ein Metalloxyd vor, so fällen die ätzenden und kohlensauren Alkalien Uranoxyd-Verbindungen dieser Erden und Metalloxyde. Aus einer Magnesia enthaltenden Uranoxydsalzlösung wird z. B. durch Ammoniak Uranoxyd-Magnesia niedergeschlagen. Diese Verbindungen sind jedoch auf diesem Wege nur dann ziemlich frei von Uranoxyd-Alkali zu erhalten, wenn bei der Fällung nicht alles Uranoxydsalz durch das Fällungsmittel zersetzt wird.

Mehrere der Uranoxyd-Verbindungen oder Uransäure-Salze, so die Kali-, Baryt- und Bleioxyd-Verbindung, sind von Wertheim untersucht worden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 219 u. f.), der sie nach der Formel: $RO, 2\,U_2O_3$ ($KaO, 2\,U_2O_3$ — $BaO, 2\,U_2O_3$ — $PbO, 2\,U_2O_3$) zusammengesetzt fand. Berzelius giebt an, dass diese Verbindungen aus je einem und einem Aequivalente der beiden Oxyde bestehen, dass ihnen aber durch Wasser die Hälfte der Base RO entzogen werde, wonach eine Verbindung von $RO, 2\,U_2O_3$ zurückbleibe (siehe unten Schwefeluran).

Die meisten dieser Verbindungen ertragen Glühhitze ohne zersetzt zu werden, so die Verbindungen mit Kali, Natron, Magnesia, Zinkoxyd u. s. w., und sie lassen sich deshalb durch Salzsäure ausziehen, wenn sie dem Uranoxyduloxyd beigemengt sind.

Das Uranoxyd-Ammoniak wird durch Erhitzen zersetzt; es entweichen Wasser und Stickstoffgas, und es bleibt, wenn die Luft Zutritt hatte, grünes Uranoxyduloxyd zurück.

Einige dieser Verbindungen benutzt man in der Porzellanmalerei zur Darstellung einer sehr schönen gelben Farbe auf der Glasur. Glasflüsse werden davon, wie durch das reine Oxyd, grünlichgelb, etwas opalisirend gefärbt, und auf diese Weise gefärbtes Glas war vor einigen Jahren sehr beliebt. Am gewöhnlichsten wird zur Darstellung solchen Glases in den Glashütten das Uranoxyd-Natron angewandt. Um dies Präparat möglichst billig darzustellen, ist man bemüht gewesen, ein Verfahren zur Verarbeitung des Pecherzes auf dasselbe zu ermitteln, bei welchem die kostspielige Salpetersäure möglichst ausgeschlossen bleibt und Glasgefässe oder Porzellangefässe nicht erforderlich sind. Das von Patera auf der k. k. Silberhütte zu Joachimsthal eingeführte Verfahren entspricht dieser Anforderung vollständig.

Das feingepulverte Erz wird mit ohngefähr 14 Proc. zerfallenem Kalk (statt dessen auch gepulverter Kalkstein genommen werden kann) innig gemengt und das Gemenge in einem Flammenofen in Quantitäten von $\frac{1}{2}$ Ctr.*) bei mässiger Rothglühhitze calcinirt. Die anfangs graue Beschickung wird bald braun, bei sehr hohem Urangehalte gelbbraun, von dem gebildeten Uranoxyd-Kalk. Die Röstung wird etwa fünf Stunden

*) 1 Wiener Centner = 56 Kilogramme.

fortgesetzt, um das Arsen möglichst vollständig zu entfernen; ein Zusatz von Kohle befördert die Entfernung.

Die calcinirte Masse wird in hölzernen Bottichen mit Wasser angerührt und concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Auf $^1/_2$ Ctr. Erz von durchschnittlich 45 Proc. Gehalt an Uranoxyduloxyd sind 22 Pfund concentrirte Säure zur Auflösung erforderlich. Sehr vortheilhaft ist ein kleiner Zusatz von Salpetersäure (2 Pfd. auf $^1/_2$ Ctr. Erz), um das allenfalls entstandene Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die mit Schwefelsäure behandelte Masse wird nach längerem Umrühren mit Wasser verdünnt und der Ruhe überlassen. Die klar gewordene Lösung wird in Filtrirbottichen filtrirt und der Rückstand ausgewaschen. Die Waschwasser benutzt man anstatt Wasser bei der Verarbeitung der nächsten Erzpartie.

Die filtrirte, schön grün gefärbte, etwas saure Uranoxydlösung wird in Bottichen mit Soda übersättigt. Hierbei wird anfangs das Uranoxyd mit allen übrigen in der Lauge vorhandenen Oxyden und Erden gefällt, durch den Ueberschuss an Soda aber wird das kohlensaure Uranoxyd-Natron vollständig wieder aufgelöst, während die übrigen Oxyde grösstentheils im Niederschlage bleiben. Um daraus den Rückhalt an Uranoxyd zu gewinnen, kocht man denselben mit Sodalösung aus; die Auskochungen werden als Sodalösung bei der nächsten Erzpartie benutzt.

Die schön goldgelbe Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron wird in kleinen Bottichen mit Schwefelsäure neutralisirt und wenn der Neutralisationspunkt erreicht ist, in einem kupfernen Kessel unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich das Uranoxyd-Natron: $NaO, 2\,U_2O_3$, als schwerer gelber Niederschlag ausscheidet. Man bringt denselben in leinene Spitzbeutel, wäscht, presst, trocknet und zerreibt ihn. Der Wassergehalt beträgt 8 bis 12 Proc. Ist das Präparat sehr rein, so wird es beim Trocknen krystallinisch und entspricht dann der Formel: $NaO, 2\,U_2O_3 + 6\,aq.$ *) Aus der Lauge wird das Glaubersalz durch Abdampfen gewonnen. (Dingl. polyt. Journ., Bd. 132, S. 36.)

Nach Giesecke kann das Präparat auf folgende Weise dargestellt werden. Man rührt 100 Pfd. Pecherz mit 50 Pfd. Schwefelsäure und etwas Wasser in einem bleiernen Kessel zu einem Brei an und fügt der Masse Salpetersäure hinzu bis zur vollständigen Oxydation; etwa 12 bis 14 Pfund Säure von 1,4 specif. Gewicht. Die Masse, welche sich stark erhitzt, wird beim Erkalten fest. Man stösst sie aus dem Kessel, erhitzt sie in eisernen Schalen unter Umrühren bis Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, und laugt sie noch heiss aus. Die Lauge lässt man in einem dünnen Strahle in eine auf 60° C. erwärmte Lösung von 1 Soda in 10 Wasser fliessen, bis nur noch schwach alkalische Reaction stattfindet.

*) Die k. k. Joachimsthaler Silberhütte verkauft das Präparat, auch Pecherz, das letztere zu 280 Gulden den Centner.

Man filtrirt die entstandene Lösung und kocht sie, wodurch die in dem doppelt-kohlensauren Natron löslichen Salze (Kalk, Magnesia, Kupfer) abgeschieden werden; dann neutralisirt man die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure, welche Uranoxyd-Natron fällen.

Es versteht sich von selbst, dass nach beiden Verfahren, unter Anwendung von kohlensaurem Ammon anstatt des kohlensauren Natrons (der Soda), auch Uranoxyd-Ammon für die Darstellung anderer Präparate erhalten werden kann. Glüht man z. B. das so erhaltene Uranoxyd-Ammoniak, so hinterlässt es Uranoxyduloxyd, aus welchem man durch Auflösen in Salpetersäure und Umkrystallisiren sehr reines salpetersaures Uranoxyd gewinnen kann.

Die Uranoxydsalze sind gelb, schillern aber im krystallisirten Zustande ins Grüne. Die löslichen färben Lackmuspapier weinroth und schmecken herb. Sie entlassen in höherer Temperatur die Säure, wenn diese flüchtig. Einige derselben, und besonders auch einige Doppelsalze, krystallisiren leicht, so das Salpetersäure- und das Essigsäure-Salz und das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak, deren bei der Verarbeitung des Uranpecherzes Erwähnung geschehen.

Das Verhalten der Alkalien und kohlensauren Alkalien gegen die Lösungen, welche gelb sind, ist schon mitgetheilt worden. Es entstehen nämlich durch Alkalien bräunlichgelbe Niederschläge von Uranoxyd-Alkalien, die im Uebermaass unlöslich sind; durch kohlensaure Alkalien hellgelbe Niederschläge, die sich im Uebermaass leicht auflösen. Kohlensaurer Kalk, Baryt und Bleioxyd fällen ebenfalls gelben Uranoxyd-Kalk u. s. w.

Oxalsaures Kali schlägt aus concentrirten Lösungen gelbes oxalsaures Uranoxyd nieder.

Phosphorsaures Natron fällt gelbes phosphorsaures Uranoxyd, wenn die Lösungen nicht zu sauer.

Blutlaugensalz bringt in den Lösungen einen braunrothen Niederschlag von Uran-Eisencyanür hervor, der sehr ähnlich ist dem, welcher durch dasselbe Reagens in Kupferoxydsalzlösungen entsteht.

Rhodankalium verändert die Lösungen nicht, was sie leicht von Eisenoxydlösungen unterscheidet und was ein Mittel abgiebt, eine Verunreinigung mit Eisenoxydsalz zu erkennen.

Galläpfeltinctur erzeugt in den neutralen Lösungen einen dunkelbraunen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff färbt dieselben grün in Folge der Desoxydation des Uranoxyds zu Uranoxydul; Schwefelwasserstoff-Ammoniak schlägt schwarzes Schwefeluran nieder, das sich aber sehr langsam vollständig absetzt, so dass die Flüssigkeit längere Zeit braun gefärbt bleibt.

Die Constitution der Uranoxydsalze ist in neuerer Zeit Gegenstand sehr eifriger Erörterungen gewesen. Es wurde im ersten Theile die Regel festgestellt, dass alle Basen, welche nach der Formel: R_2O_3

zusammengesetzt sind, mit 3 Aeq. Säure neutrale Salze bilden. Daher galten diejenigen Uranoxydsalze, in denen auf das frühere Aequivalent des Uranoxyds, das dreimal so hoch als das jetzige war (Seite 60), 3 Aeq. Säure kamen, für die neutralen Salze. Es wurden z. B. U_2O_3, $3 SO_3$ und U_2O_3, $3 NO_5$ und U_2O_3, $3 AcO_3$ für das neutrale schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Uranoxyd gehalten. Weil nun aber das frühere Aequivalent des Uranoxyds in drei Aequivalente zerlegt werden muss (a. a. O.), so werden die Formeln dieser Salze zu $3 U_2O_3$, $3 SO_3 - 3 U_2O_3$, $3 NO_5 - 3 U_2O_3$, $3 AcO_3$ oder vielmehr zu U_2O_3, $SO_3 - U_2O_3$, $NO_5 - U_2O_3$, AcO_3, das heisst, so werden diese Uranoxydsalze, welche in der That alle Charaktere besitzen, die man an den neutralen Salzen wahrzunehmen gewohnt ist, zu basischen Salzen, nämlich zu drittelsauren Salzen. Ein schwefelsaures Uranoxyd-Kali, dem nach dem früheren Aequivalente des Uranoxyds die Formel: $3(KaO, SO_3) + U_2O_3, 3 SO_3 + 6 HO$ zukam, wird nunmehr zu: $KaO, SO_3 + U_2O_3, SO_3 + 2 HO$, also zu einer Verbindung von neutralem schwefelsaurem Kali mit drittelschwefelsaurem Uranoxyd, was allerdings eine uns ungewohnte Verbindung ist.

Peligot ist der Meinung, dass diese Uranoxydsalze, welche man nach der jetzt allgemein geltenden Ansicht über den Zusammenhang zwischen dem Neutralitätszustande und der Zusammensetzung, für drittelsaure Salze halten muss, so sehr den Charakter von neutralen Salzen besitzen, dass man dieselben nicht für basische halten dürfe, und hat deshalb, um dieselben auch in ihren Formeln als neutrale darzustellen, eine, allerdings kühne, Hypothese herbeigezogen. Er nimmt nämlich an, dass eine Verbindung von 2 Aeq. Uranmetall mit 2 Aeq. Sauerstoff: U_2O_2, welche also polymer ist mit dem Uranoxydul und welche nach dem Aequivalente des Urans (60 wenn $H = 1$, 750 wenn $O = 100$) das Aequivalent 136 oder 1700 besitzt, sich wie ein zusammengesetztes Radical verhalte, und nennt dieses Radical Uranyl. Dies Radical Uranyl (U_2O_2) bildet nun, seiner Meinung nach, mit 1 Aeq. Sauerstoff das Uranyloxyd (U_2O_2) O, das ist unser Uranoxyd: U_2O_3. Peligot macht daher aus einem nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzten Oxyde, welches zur Bildung von neutralem Salze 3 Aeq. Säure erfordert, ein Oxyd von der Formel: RO, welches mit 1 Aeq. Säure ein neutrales Salz bilden kann. Die Formeln: U_2O_3, SO_3; U_2O_3, NO_5; U_2O_3, AcO_3, welche drittelschwefelsaures, drittelsalpetersaures und drittelessigsaures Uranoxyd ausdrücken, werden nun zu: $(U_2O_2) O, SO_3$; $(U_2O_2) O, NO_5$ und $(U_2O_2) O, AcO_3$, welche neutrales schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures Uranyloxyd bezeichnen, und so werden alle drittelsauren Uranoxydsalze zu neutralen Uranyloxydsalzen.

Das schon Seite 61 erwähnte Uranoxychlorid: U_2Cl_3, $2 U_2O_3$, das frühere Uranchlorid: U_2Cl_3, wird, nach Peligot's Hypothese, zu Uranylchlorür oder Chloruranyl: $(U_2O_2)Cl$, denn $U_6O_6Cl_3 = 3 [(U_2O_2) Cl]$.

Mit Chlorkalium bildet dies Oxychlorid ein ausgezeichnetes Doppelsalz, entsprechend der Formel: $3(KaCl) + U_2Cl_3$, $2U_2O_3 + 6$ aq., oder der Formel: $KaCl$, $U_2(O_2Cl) + 2$ aq. Diese Formeln müssen, wegen der Neuheit der Verbindungen und Verbindungsverhältnisse, welche sie ausdrücken, frappiren; nach Peligot ist dies Salz Kalium-Uranylchlorür: $KaCl$, $(U_2O_2)Cl + 2$ aq., also eine Verbindung zweier nach der Formel: RCl zusammengesetzten Chlorüre, von denen das eine ein einfaches Radical, das Kalium (Ka), das andere ein zusammengesetztes Radical, das Uranyl (U_2O_2) enthält.

Man kann nicht leugnen, dass, wie schon gesagt, die nach der Formel: U_2O_3, A (A = Säure) zusammengesetzten Uranoxydsalze (die drittelsauren Salze), im Allgemeinen die Eigenschaften haben, welche wir an den Salzen: R_2O_3, 3 A (den neutralen Salzen) zu sehen gewohnt sind, und in der That ganz deren Stelle zu vertreten scheinen. Es ist aber gewiss besser, es als eine Eigenthümlichkeit der Uranoxydsalze gelten zu lassen, dass vorzüglich die drittelsauren Salze sehr gut krystallisiren und die Fähigkeit besitzen, mit anderen neutralen Salzen Doppelsalze zu bilden, als eine, wegen augenblicklichen Mangels vollkommener Analogieen, also wegen Ungewohntseins, auffallende Constitution durch eine noch weit auffallendere zu ersetzen, die auf völlig hypothetischer Basis ruht und die ebenfalls durch keine begründete Analogie unterstützt werden kann. O. B. Kühn war es, welcher in Deutschland zuerst gegen die Hypothese Peligot's auftrat, und welcher den Oxydationsstufen des Urans Formeln gab, die den Oxydationsstufen des Eisens entsprechen, wie es oben an mehreren Stellen ausführlich erläutert worden ist (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 41, S. 337).

Bemerkt zu werden verdient, dass die Existenz von einem neutralen Uranoxydsalze der Salpetersäure: U_2O_3, $3NO_5$, also einem sauren Uranyloxydsalze Peligot's: $(U_2O_2)O$, $3NO_5$, welche man als Beweis gegen die Uranyltheorie vorbrachte, — da man die Existenz saurer Salze der Salpetersäure nicht glaubte zugeben zu dürfen, — sich als unbegründet erwiesen hat, ja dass selbst die Existenz eines neutralen Schwefelsäuresalzes noch sehr zweifelhaft ist (siehe schwefelsaures Uranoxyd). Auf der andern Seite legt aber auch die Beobachtung Ebelmen's, dass das Uranoxydul aus einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds metallisches Silber fällt, indem ein Uranoxydsalz sich bildet, kein erhebliches Gewicht in die Schale der Uranyltheorie, und eben so wenig kann die Existenz eines weinsauren Uranoxyd-Antimonoxyds, eines Brechweinsteins, worin, nach Peligot, das Kali des gewöhnlichen Brechweinsteins durch Uranoxyd vertreten ist, für diese Theorie geltend gemacht werden, denn Berzelius hat in Erinnerung gebracht, dass Eisenoxyd und Chromoxyd sich in dieser Beziehung wie das Uranoxyd verhalten, dass es z. B. eine Verbindung: Cr_2O_3, $\overline{T} + SbO_3\overline{T}$ giebt, welche man dann auch für $(Cr_2O_2)O$, $\overline{T} + SbO_3$, $\overline{T}$ halten müsste (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56. S. 232. Berzelius' Jahresbericht Bd. 25, S. 163). Man könnte das Uranoxyd

der $_c$Phosphorsäure gegen über stellen. Die $_c$Phosphorsäure bildet stets mit 3 Aeq. Base Salze der Art, wie sie andere Säuren, z. B. die Salpetersäure, mit 1 Aeq. Base bildet, eben so bildet das Uranoxyd immer Salze mit $^1/_3$ der Säuremenge, mit welcher andere Basen der Formel: R_2O_3, analoge Salze bilden.

Uranoxyduloxyd. (Grünes Uranoxyd.) Formel: UO, U_2O_3. — Aequivalent: 212 oder 2650. In 100: Uran 84,91, Sauerstoff 15,09 oder Uranoxydul 32,07, Uranoxyd 67,93.

Das Uranpecherz, das gewöhnliche Material zur Darstellung aller Uranverbindungen, ist dies, dem Magneteisenstein analog zusammengesetzte Oxyduloxyd, welches man früher für das Oxydul UO nahm. — Das Uranoxydul verglimmt beim Erhitzen unter Luftzutritt zu Oxyduloxyd; salpetersaures Uranoxyd, oxalsaures Uranoxyd und Uranoxyd-Ammoniak hinterlassen ebenfalls dies Oxyduloxyd, wenn man sie bei Zutritt der Luft in hoher Temperatur zersetzt. Da, nach Peligot, dies grüne Oxyduloxyd beim Glühen Sauerstoff abgiebt, indem es zu einem schwarzen Oxyde, einem Oxyduloxyd von der Formel: $2\,UO, U_2O_3$ wird, so soll man bei der Darstellung desselben auf angegebene Weise sehr leicht das schwarze Oxyduloxyd oder ein Gemenge von grünen und schwarzen erhalten und er schreibt deshalb vor, die Zersetzung in einem Strome Sauerstoffgas auszuführen.

Das Uranoxyduloxyd ist im fein zertheilten Zustande olivengrün, daher der Name grünes Oxyd. Durch Glühen unter Wasserstoffgas wird es sehr leicht zu Oxydul (UO, das frühere Metall) desoxydirt. Weshalb dieser Weg nicht gut zur Bestimmung des Aequivalents des Urans benutzt werden kann, ist schon oben erläutert worden. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wirken wenig darauf, Salpetersäure löst es bei gelinder Wärme, indem Oxydsalz entsteht. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es bei anhaltender Digestion in höherer Temperatur unverändert aufgenommen. Aus der grünen Auflösung fällt Ammoniak ein graugrünes Oxyduloxydhydrat, das, wenn die Fällung kalt ausgeführt wurde, selbst von verdünnten Säuren leicht gelöst wird und dem kohlensaures Ammon Uranoxyd entzieht, mit Zurücklassung von braunem Oxydulhydrat (Berzelius). Giebt man zu der Auflösung des Oxyduloxydhydrats in Schwefelsäure Weingeist, so scheidet sich grünes schwefelsaures Uranoxydul aus und in der gelben Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Uranoxyd zurück, was als Beweis angesehen wird, dass das Oxyduloxyd nicht eine besondere salzbildende Oxydationsstufe des Urans ist. Auch concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung, besonders nach Zusatz von Salzsäure, Oxydulsalz (siehe dies).

Das Uranoxyduloxyd, so die reine geglühte und zermahlene Pechblende, giebt die äusserst feuerbeständige schwarze Farbe, welche auf Porzellan unter die Glasur aufgetragen wird. Vor mehreren Jahren waren mit dieser Farbe bedruckte Geschirre sehr beliebt, jetzt sind die-

selben aus der Mode gekommen. Rührt die schwarze Farbe vielleicht von Peligot's schwarzem Oxyduloxyd her?

Bei Analysen bestimmt man das Uran als Oxyduloxyd, indem man entweder die Verbindung, wenn sie durch Frhitzen zersetzbar, durch Glühen bei Luftzutritt in dasselbe verwandelt, oder, indem man daraus Uranoxyd-Ammoniak fällt und dies glüht. 100 Uranoxyduloxyd entsprechen 96,22 Oxydul und 101,9 Oxyd.

Verbindungen mit Schwefel.

Schwefeluran. Schwefel und Uran vereinigen sich in höherer Temperatur unter Feuererscheinung; erhitzt man aber Oxyduloxyd mit Schwefel, so wird kein Schwefeluran gebildet, eben so wenig, wenn man das Oxyduloxyd in einem Strome Schwefelwasserstoff glüht. H. Rose erhielt Schwefeluran, als er über glühendes Oxyduloxyd Schwefelkohlenstoffdampf leitete. Es war gelbschwarz, gab beim Reiben einen schwarzen metallischen Strich und verbrannte an der Luft zu Oxyduloxyd; Salzsäure wirkte wenig darauf, Salpetersäure löste es schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel.

Wird die Auflösung eines Uransalzes in eine Auflösung von Ammoniumsulfhydrat getröpfelt, so fällt schwarzes Schwefeluran nieder, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Base des angewandten Salzes proportional ist. Die Flüssigkeit bleibt dabei dunkelbraun gefärbt, wenn das Sulfhydrat im Uebermaasse vorhanden ist, und beim Auswaschen des Schwefelmetalls färbt sich das Waschwasser braun. An der Luft wird dies Schwefeluran äusserst leicht zersetzt, so dass es nach dem Trocknen nur ein Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist, aus welchem das erstere durch Salzsäure ausgezogen werden kann. (Berzelius).

Wenn man den in Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd oder Uranoxychlorid durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlag in der Flüssigkeit lässt, so nimmt derselbe nach 24 bis 48 Stunden eine dunkelblutrothe Farbe an und kann dann ohne weitere Veränderung zu erleiden, ausgewaschen werden. Die Verbindung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff, enthält aber auch geringe Mengen von Schwefel (2,75 Proc.) ausserdem Ammoniak. Mit Kali gekocht, entsteht daraus, indem Ammoniak weggeht, die entsprechende Kaliverbindung; durch Kochen mit Chlorbarium und Chlorstrontium werden die entsprechenden Baryt- und Strontian-Verbindungen erhalten. (Patera, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 51, S. 122.) Patera erhielt auch eine rothe schwefelfreie Verbindung, indem er eine Uranoxydlösung mit Aetzkali fällte und den Niederschlag bei 100° trocknete. Sie war nach der Formel: $KaO, Ur_2O_3 + 3HO$ zusammengesetzt, also Uranoxyd-Kali.

Verbindungen mit den Halogenen.

Uranchlorür: UCl. Aequivalent 95,46 oder 1193,2. In 100: Uran 62,86, Chlor 37,14.

Das Uranchlorür, das Material für die Darstellung des Uranmetalls, ist von Peligot entdeckt worden. Zur Gewinnung desselben erhitzt man ein inniges Gemenge aus Uranoxydul oder Oxyduloxyd und $^1/_8$ Kohle in einer Glasröhre aus strengflüssigem Glase, welche an der Stelle, wo das Gemenge sich befindet, mit Blech umgeben ist, in einem Strome trocknen Chlorgases. Um eine innigere Mengung der Oxyde mit der Kohle zu erreichen, kann man dieselben auch mit $^2/_3$ Zucker vermischen und dies Gemisch in einem Tiegel verkohlen, wo eine schwarze Masse resultirt, deren poröse Beschaffenheit die Einwirkung des Chlors sehr erleichtert (Berzelius). Das unter Bildung von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entstehende Uranchlorür verflüchtigt sich zum Theil in rothen Dämpfen, die sich dicht hinter dem Gemenge zu schwarzgrünen metallglänzenden Octaëdern condensiren, zum Theil findet es sich nach Beendigung des Processes an der Stelle selbst, wo das Gemenge lag, als eine an der Oberfläche krystallisirte feste Masse (Peligot, Rammelsberg).

Das Uranchlorür ist höchst zerfliesslich; um es aufzubewahren, muss man daher die Röhre, worin es dargestellt wurde, abschneiden und es dann sofort in ein vollkommen ausgetrocknetes erwärmtes Gefäss bringen, oder muss man die Röhre vor und hinter der Stelle, wo es liegt, zuschmelzen.

In Wasser löst sich das Uranchlorür mit starker Wärmeentwickelung, unter zischendem Geräusch, wie Aluminiumchlorid. Die dunkelsmaragdgrüne Lösung giebt mit Alkalien einen schwärzlichbraunen Niederschlag von Oxydulhydrat und reducirt Gold- und Silber-Salze. Beim Verdampfen wird sie zersetzt, es entweicht Salzsäure und es bleibt, nach Peligot, eine grüne zerfliessliche, in Wasser vollkommen lösliche Masse. Nach Rammelsberg scheidet sich beim Erhitzen und Abdampfen der Lösung, unter Entwickelung von Salzsäure, ein sehr zartes schwarzes Pulver aus, wahrscheinlich Oxydul. Wegen der Zerfliesslichkeit des Uranchlorürs ist eine genaue Wägung desselben kaum möglich, deshalb konnten die Versuche Peligot's, aus dem Chlorgehalte desselben das Aequivalent des Urans zu bestimmen, nur annähernde Resultate geben.

Wird das Uranchlorür unter Wasserstoffgas geglüht, so erhät man, nach Peligot, eine in Wasser mit purpurrother Farbe lösliche, in braunen Prismen krystallisirende Verbindung. Die rothe Farbe der Lösung ändert sich aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Abscheidung von rothem Uranoxydul (hydrat) in Grün um. Die braune krystallisirende Verbindung ergab 30 Proc. Chlor, woraus sich die Formel: U_4Cl_3, das ist U_2Cl, 2 UCl ableiten lässt. U_4Cl_4 wird daher vielleicht,

beim Erhitzen in Wasserstoffgas, zu U_4Cl_3, unter Entweichen von HCl; U_4Cl_3 wird vielleicht beim Auflösen in Wasser zu dem Oxychlorür: UO, 3 UCl, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, und dies Oxychlorür zerfällt möglicher Weise in UO und 3 UCl. — Rammelsberg erhielt durch Erhitzen des Chlorürs unter Wasserstoffgas ein braunes Subchlorür: U_2Cl, UCl, welches ebenfalls im Wasser, unter Entwickelung von Wasstoffgas in Oxydul und Chlorür zerfiel. Dasselbe Subchlorür resultirte auch bei fortgesetztem Erhitzen des Chlorürs in einem Strome Ammoniakgas, während, wenn das Gas bei gewöhnlicher Temperatur über das Chlorür geleitet wurde, ein Uranchlorür-Ammoniak von der Formel: UCl, H_3N sich bildete.

Uranoxychlorid. Uranbioxychlorid (basisches Uranchlorid, Uran-Biaci-Chlorid, Berzelius). — Formel: U_2Cl_3, $2\,U_2O_3$ oder $U_2(O_2Cl)$. In 100: Uran 70, Sauerstoff 9,33, Chlor 20,67.

Diese interessante Verbindung entsteht beim Erhitzen von Uranoxydul in Chlorgas (6 UO und 3 Cl geben U_2Cl_3, $2\,U_2O_3$). Sie ist gelb, kystallinisch, leicht schmelzbar, wenig flüchtig, zerfliesst und löst sich mit gelber Farbe in Wasser, auch in Weingeist und Aether. Die Auflösung von Uranoxyd in Salzsäure enthält dasselbe Oxychlorid; sie giebt beim Verdampfen einen gelben Syrup, der zu einer zerfliesslichen Salzmasse eintrocknet, aus welcher aber auch, jedoch schwierig, tafelförmige Krystalle erhalten werden können. Früher hielt man dies Oxychlorid für das dem Uranoxyd proportionale Uranchlorid, für U_2Cl_3, nach dem früheren Aequivalente des Urans (Seite 60). Mit Kalium erhitzt, giebt es Chlorkalium und Uranoxydul, so dass also das Chlor, nicht der Sauerstoff dadurch entzogen wird. Veranlasst durch dies Verhalten und durch die Art und Weise der Bildung nimmt es Peligot für Uranylchlorür: (U_2O_2) Cl, so dass sich also, nach ihm, das zusammengesetzte Radical U_2O_2 direct mit 1 Aeq. Chlor zu Chlorür vereinigt (Seite 72).

Mit Chlorkalium verbindet sich das Uranoxychlorid zu 3 KaCl + U_2Cl_3, $2\,U_2O_3$ + 6 aq. oder zu KaCl, U_2 (O_2Cl) + 2 aq. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Uranoxyd-Kali in Salzsäure, Zugeben von Chlorkalium und Abdampfen in grossen, grünlichgelben, leichtlöslichen, rhombischen Tafeln. Nur bei Ueberschuss von Salzsäure bilden sich die Krystalle und sie lassen sich nicht umkrystallisiren. Früher hielt man das Salz für Kalium-Uranchlorid; Peligot nimmt es für Kalium-Uranylchlorür (Seite 73).

Mit Chlorammonium wird ein analog zusammengesetztes Salz erhalten, dass aber schwierig krystallisirt; auch mit Chlornatrium lässt sich eine ähnliche Verbindung darstellen.

Uranbromür. Die Auflösung von Uranoxydulhydrat in Bromwasserstoffsäure giebt beim Eintrocknen über Schwefelsäure eine grüne zerfliessliche Salzmasse von UBr + 4 HO (Rammelsberg).

Uranbioxybromid: U_2Br_3, $2\,U_2O_3$. Diese dem Oxychloride ent-

sprechende Verbindung wird durch Auflösen von Oxydhydrat in Bromwasserstoffsäure und Abdampfen in wasserhaltigen zerfliesslichen Krystallen erhalten.

Uranjodür. Die grüne Auflösung von Uranoxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure trocknet zu einer braunen Salzmasse ein, welche viel Oxyjodid enthält (Rammelsberg).

Uranbioxyfluorid: U_2Fl_3, $2\,U_2O_3$. Die gelbe Lösung des Oxydhydrats in Fluorwasserstoffsäure krystallisirt nicht; sie hinterlässt beim Eintrocknen das Oxyfluorid als ein fast weisses, in Wasser lösliches Pulver. Mit den alkalischen Fluorüren bildet dasselbe Doppelsalze (Berzelius).

Urankieselfluorür: $3\,UFl$, $2\,SiFl_3$, wird durch Kieselflusssäure aus der Lösung des Uranchlorürs als blaugrüner Niederschlag erhalten (Rammelsberg).

Urancyanür. Cyanwasserstoffsäure löst weder Uranoxydulhydrat auf, noch fällt sie Uransalze. Cyankalium schlägt aus der Auflösung des Uranchlorürs unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure alles Uran als schwarzes Oxyduloxydhydrat nieder (Rammelsberg).

Uranbioxycyanid. Wenn man in Cyankaliumlösung ein wenig Uranoxydlösung giesst, so entsteht eine gelbe Lösung, und bei vermehrtem Zusatz ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich von Oxycyanid. Derselbe löst sich in einer grossen Menge Cyankalium beim Erwärmen auf, aus welcher Lösung Säuren nichts abscheiden. Fresenius und Haidlen ziehen aus diesem Verhalten den Schluss, dass eine dem Kobaltcyanidkalium und dem rothen Blutlaugensalze entsprechende Uranverbindung existire.

Uran-Eisencyanür: $2\,UCy$, $FeCy$. Uranferrocyanür: $U_2\,(Cy_3Fe)$. Kalium-Eisencyanür fällt Uranoxydulsalze hellbraun. Kali scheidet aus dem Niederschlage Oxydul aus. — Der rothbraune Niederschlag, welcher durch Kalium-Eisencyanür in der Lösung der Uranoxydsalze entsteht, verdient eine ausführliche Untersuchung.

Uranrhodanür: URh. Rhodanwasserstoffsäure löst Uranoxydulhydrat mit grüner Farbe auf; die Lösung giebt beim Verdampfen eine krystallinische Salzmasse, die schon Rhodanid und Oxyduloxyd enthält. — Uranoxydhydrat wird von Rhodanwasserstoffsäure mit gelber Farbe gelöst; die Lösung enthält wahrscheinlich Oxyrhodanid.

Sauerstoffsalze der Uranoxyde.

Schwefelsaures Uranoxydul: UO, SO_3. — Uranoxydul löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure; Uranoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure. Die Auflösung ist grün und giebt beim Verdampfen, wenn ein beträchtlicher Ueberschuss an Säure vorhanden ist, grüne prismatische Krystalle des neutralen Salzes. Auch die Auflösung des Oxyduloxyds in einem Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure liefert nach dem Verdünnen und Verdampfen das Salz, während Oxydsalz in der

Mutterlauge bleibt (Rammelsberg, Ebelmen). — Giesst man in Uranchlorürlösung Schwefelsäure, so erstarrt die Flüssigkeit, beim Erwärmen geht Schwefelsäure fort und es bleibt ein Rückstand, der sich in Wasser löst. Diese Lösung giebt, (je nach der Menge der vorhandenen freien Säure) ziemlich schwerlösliche Krystalle von basisch schwefelsaurem Uranoxydul oder gerade rectanguläre Prismen mit zugeschärften verticalen Kanten des neutralen Salzes (Peligot). — Aus einer Auflösung des Uranoxyduloxyds in Salzsäure, zu welcher man Schwefelsäure gegeben hat, fällt Weingeist, wie schon oben Seite 74 angegeben ist, schwefelsaures Uranoxydul, und Oxydsalz bleibt in der Lösung zurück. — Wenn man, nach Ebelmen, eine Auflösung von Uranoxyduloxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit weingeisthaltigem Wasser verdünnt und der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so wird durch den Einfluss des Lichts und des Alkohols das Oxydsalz desoxydirt, und es bilden sich Krystalle von Oxydulsalz an den Wänden des Gefässes.

Die Angaben über den Wassergehalt des Salzes weichen von einander ab, Peligot und Rammelsberg fanden in dem Salze 4 Aeq. Wasser (Uranoxydul 47,2, Schwefelsäure 27,8, Wasser 25,0), während Ebelmen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44., S. 310) nur 2 Aeq. Wasser fand (Uranoxydul 54,0, Schwefelsäure 31,7, Wasser 14,3). Es ist luftbeständig, entlässt beim Erhitzen nur langsam das Wasser, in höherer Temperatur auch Schwefelsäure und es bleibt gelbes Oxydsalz, das durch anhaltendes Glühen in Oxyduloxyd verwandelt wird. In einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, hinterlässt es Uranoxydul. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es leicht gelöst, von Wasser aber wird es zersetzt in ein basisches unlösliches Salz und ein saures auflösliches. Dasselbe basische Salz bildet sich, nach Ebelmen, in einer Auflösung des neutralen Salzes in schwachem Weingeist, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, als hellgrüne pulverige Ablagerung, und, nach Rammelsberg, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit wenig Ammoniak versetzt. Es ist $2\,UO, SO_3 + 2\,HO$ (Uranoxydul 70,1, Schwefelsäure 20,6, Wasser 9,3). Durch Kochen mit Wasser wird es schwarz und immer mehr basisch.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon giebt das schwefelsaure Uranoxydul dunkelgrüne Doppelsalze, welche beim Verdunsten der gemischten Lösung der Salze erhalten werden. Das Kalisalz tritt als schwerlösliche Salzkruste auf, entsprechend der Formel: $KaO, SO_3 + 2\,(UO, SO_3) + HO$, das Ammonsalz bildet leichtlösliche Krystalle, welche der Formel $AmO, SO_3 + UO, SO_3$ entsprechen (Rammelsberg).

Schwefelsaures Uranoxyduloxyd, nach der Formel: $UO, SO_3 + U_2O_3, SO_3$ zusammengesetzt (27,4 Proc. Schwefelsäure), erhielt Ebelmen durch Erhitzen des Oxyduloxyds mit concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Platintiegel, als eine hellgrüne in Wasser lösliche Salzmasse, die sich bei stärkerm

Erhitzen unter Ausgeben von schwefliger Säure in gelbes lösliches Oxydsalz verwandelt: 2 ($UO, SO_3 + U_2O_3, SO_3$) geben 3 (U_2O_3, SO_3) und SO_2.

Schwefelsaures Uranoxyd. Durch Behandeln von Uranoxyduloxyd mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, sowie durch Zersetzen des salpetersauren Uranoxyds mit concentrirter Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Säure durch Eindampfen und Auflösen des Rückstandes in Wasser, erhält man eine Lösung, welche, bis zur Syrupsconsistenz verdampft, nach längerer Zeit citrongelbe Krystalle giebt von drittelschwefelsaurem Uranoxyd, von U_2O_3, SO_3, die, nach Ebelmen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44., S. 306), $3^1/_2$ Aeq. Wasser (14,7 Proc.) enthalten, wofür Berzelius, Peligot und Andere 3 Aeq. (12,8 Proc.) setzen. Die Krystalle verwittern allmälig an der Luft, entlassen, wenn man sie bei 100⁰ in einem Strome trockner Luft anhaltend erhitzt, das Wasser bis auf 1 Aeq., das erst bei ungefähr 300⁰C. entweicht. Sie sind in Wasser sehr löslich und werden auch von Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung setzt im Sonnenlichte Oxydulsalz ab (Seite 79). Glüht man das trockne Salz in Wasserstoffgas, so entweichen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, und es bleibt nur Oxydul.

Das drittelschwefelsaure Uranoxyd correspondirt mit dem Uranchlorid, es ist, nach der Binartheorie der Salze, Uranoxysulfanid: $U_2 (O_2 SO_4)$. Nach Peligot's Hypothese ist es schwefelsaures Uranyloxyd $(U_2O_2) O, SO_3$.

Berzelius giebt an, dass aus einer sauren Lösung des Salzes wawellitähnliche Krystalle von U_2O_3, $2SO_3$, das ist von zweidrittelsaurem Salze erhalten werden können, und dass aus einer warm bereiteten Auflösung dieses Salzes, oder des drittelsauren, in concentrirter Schwefelsäure das neutrale Salz: U_2O_3, $3SO_3$ anschiesse. Die Existenz dieser Salze würde entschieden gegen Peligot's Uranyltheorie sprechen. Peligot konnte das Salz: U_2O_3, $3SO_3$ nicht erhalten, aber die Existenz des Salzes: U_2O_3, $2SO_3$ giebt er zu; dies ist dann, nach seiner Theorie, das dem zweifach schwefelsauren Kali entsprechende zweifach schwefelsaure Uranyloxyd: $(U_2O_2) O, SO_3 + HO, SO_3$ (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56., S. 230).

Wie das Uranoxychlorid bildet auch das drittelschwefelsaure Uranoxyd (Oxysulfanid) mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon Doppelsalze. Sie sind nach der Formel: $RO, SO_3 + U_2O_3, SO_3 + 2HO$ zusammengesetzt und werden erhalten, wenn man die gemischte Lösung der beiden Salze verdampft. Das Kalisalz lässt sich, da es in heissem Wasser viel löslicher ist als in kaltem, sehr gut durch Umkrystallisiren reinigen. Es erscheint in schön citrongelben Krystallkrusten, verliert bei 100⁰C. alles Wasser und kann dann, ohne Zersetzung zu erleiden, bis zum Rothglühen erhitzt werden. In Wasserstoffgas geglüht, wird es wie das schwefelsaure Uranoxyd zersetzt.

Wenn in der gemischten Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Kali das erstere Salz überwiegend ist, so erhält man, nach Berzelius, aus derselben ein der Formel: 2 (KaO, SO_3) + 3 (U_2O_3, SO_3) + HO entsprechendes Doppelsalz, dem Alkohol ein Drittheil des Uransalzes entzieht, indem er es in das vorhergehende Salz verwandelt.

Schwefligsaures Uranoxydul. Aus der Auflösung des Uranchlorürs fällt schwefligsaures Natron unter Freiwerden von schwefliger Säure ein graugrünes basisches Salz: $2\,UO$, $SO_2 + 2\,HO$, das beim Erhitzen unter Luftzutritt Oxyduloxyd hinterlässt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas davon aufgelöst, was sich beim Verdampfen ausscheidet (Rammelsberg).

Schwefligsaures Uranoxyd. Leitet man durch Wasser, worin Uranoxydhydrat suspendirt ist, Schwefligsäuregas, so löst sich das Oxyd. Ueberlässt man die gelbe Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich ein Salz in kleinen gelben Prismen ab, das der Formel: U_2O_3, $SO_2 + 4\,HO$ entspricht. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, giebt aber beim Erwärmen schweflige Säure. Wässerige und alkoholische Lösungen von schwefliger Säure lösen es, beim Sieden der Lösung fällt es nieder. (Girard, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 81, S. 366).

Selenigsaures Uranoxyd ist ein citrongelbes Pulver, das sich in überschüssiger Säure zu einem sauren Salze löst (Berzelius).

Salpetersaures Uranoxyd: U_2O_3, NO_5. — Die Bereitung dieses Salzes aus dem Uranpecherz ist oben Seite 64 ausführlich besprochen. Die erhaltenen grossen, gelben, etwas grünlich schillernden 2 und 2gliedrigen Krystalle sind U_2O_3, $NO_5 + 6\,HO$ (Uranoxyd 57,1, Salpetersäure 21,4, Wasser 21,5), also drittelsaures Salz. Sie verwittern etwas in trockner Luft, schmelzen beim Erwärmen leicht in dem Krystallwasser, geben dann Säure aus unter Bildung von basischem Salz, hinterlassen dann reines Oxyd (Seite 67), in hoher Temperatur Oxyduloxyd. Von Wasser werden sie sehr reichlich gelöst, auch Alkohol und Aether lösen dieselben. Die Existenz von einem weniger basischen und einem neutralen Salze hat sich nicht bestätigt.

Chlorsaures Uranoxydul. Uranoxydulhydrat giebt mit Chlorsäure eine grüne, sich in der Wärme unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Chlorid gelb färbende Lösung (Rammelsberg).

Ueberchlorsaures Uranoxydul. Die grüne Auflösung des Oxydulhydrats in wässeriger Ueberchlorsäure lässt sich nicht ohne Bildung von Salzsäure und Ausscheidung von Oxydul zur Trockne bringen (Rammelsberg).

Bromsaures Uranoxyd. Uranoxydhydrat löst sich in wässeriger Bromsäure; die Lösung giebt beim Verdunsten einen gelben Syrup.

Jodsaures Uranoxydul ist sehr unbeständig. Der hellgrüne Niederschlag, den eine Auflösung von jodsaurem Natron in der Uranchlorür-

Lösung hervorbringt, verwandelt sich bald in gelblichweisses jodsaures Uranoxyd, und die gelbe Flüssigkeit enthält freies Jod (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Uranoxydul fällt beim Vermischen der Lösung von Uranchlorür und überjodsaurem Natron nieder, wird aber bald in gelblichweisses Oxydsalz verwandelt (Rammelsberg).

Kohlensaures Uranoxydul und kohlensaures Uranoxyd sind nicht gekannt. Aus der Auflösung der Uranoxydulsalze fällen kohlensaure Alkalien unter Entweichen von Kohlensäure Oxydulhydrat, von welchem sich etwas im Uebermaass des Fällungsmittels, besonders von kohlensaurem Ammon, auflöst. In den Auflösungen der Uranoxydsalze erzeugen kohlensaure Alkalien gelbe Niederschläge, welche Uranoxyd, Alkali und Kohlensäure enthalten, und welche sich im Uebermaasse des Fällungsmittels, besonders von kohlensaurem Ammon und zweifach kohlensaurem Kali, zu den folgenden löslichen Doppelsalzen auflösen.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammon U_2O_3, $CO_2 + 2$ (AmO, CO_2). Man erhält dies interessante Doppelsalz, wenn man den durch Ammoniak oder kohlensaures Ammon in Uranoxydlösungen entstandenen Niederschlag bei sehr mässiger Wärme in einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon auflöst und die Lösung der Ruhe überlässt, in schwefelgelben, glänzenden, 2 und 1gliedrigen Krystallen (Seite 63). Aus einer concentrirten Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver aus.

Das Salz hält sich nur in verschlossenen Gefässen unverändert, an der Luft lässt es kohlensaures Ammon abdunsten und nimmt dann eine dunkel gelbe Farbe an. Bei 200 bis 250°C. zersetzt es sich rasch, es giebt Wasser, Kohlensäure und Ammoniak und wird orangefarben; die letzten Antheile kohlensaures Ammon entweichen erst bei ohngefähr 300°C. und es bleibt dann reines ziegelrothes Oxyd zurück. Erhitzt man es schnell unter Abhaltung der Luft, so verwandelt es sich in Uranoxydul, welches so pyrophorisch ist, dass es sich, auch nach dem Erkalten, an der Luft entzündet.

Von Wasser wird das Salz nur in geringer Menge gelöst, Wasser, welches kohlensaures Ammon enthält, löst es reichlicher*). Die Auflösung entwickelt beim Kochen kohlensaures Ammoniak und lässt ein gelbes Pulver fallen, welches Uranoxydhydrat ist, das etwa 2 Proc. Ammoniak, aber keine Kohlensäure (?) zurückhält (Ebelmen).

Kohlensaures Uranoxyd-Kali: U_2O_3, $CO_2 + 2$ (KaO, CO_2). Man erhält das Salz in schön gelben Krystallkrusten, wenn man das aus einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd durch Kali gefällte Uranoxyd-Kali, nach dem Aussüssen, in eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt, und diese Lösung in gelinder Wärme verdunstet.

---

*) Ich habe öfters beobachtet, dass sich aus der Auflösung des Uranoxyd-Ammoniaks in kohlensaurem Ammon schon während des Filtrirens ein gelbes körniges Pulver ausschied, ganz unlöslich in der ammoniakalischen Flüssigkeit, aber beim Auswaschen sich lösend.

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (100 Wasser lösen 7,5 Salz), etwas löslich in warmem Wasser; durch kochendes Wasser so wie durch starkes Verdünnen seiner Lösung wird es zersetzt. Enthält das Wasser etwas kohlensaures Kali, so findet die Zersetzung nicht Statt. In Alkohol ist es ganz unlöslich. Kali scheidet aus der wässerigen Lösung das Uranoxyd vollständig als Uranoxyd-Kali ab (Ebelmen). Bis auf 300° erhitzt, verwandelt es sich unter Entweichen von Kohlensäure in Uranoxyd-Kali: $2\,U_2\,O_3$, KaO (Berzelius).

Auch mit kohlensaurem Natron bildet das kohlensaure Uranoxyd ein krystallisirendes Doppelsalz (Ebelmen).

cPhosphorsaures Uranoxydul. Aus der Auflösung des Uranchlorürs fällt phosphorsaures Natron, unter Entfärbung der Flüssigkeit, einen gelatinösen grünen Niederschlag, nach Rammelsberg der Formel: $2\,UO,\,PO_5 + 3$ aq. entsprechend. Er löst sich nur in concentrirter Salzsäure und wird von Kalilauge unter Ausscheidung von Uranoxydul zersetzt. Mit paraphosphorsaurem Natron wird ein gleich zusammengesetzter Niederschlag erhalten.

cPhosphorsaures Uranoxyd. Da der Neutralitätszustand der Salze durch das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zum Sauerstoff der Säure bedingt wird, so entsprechen bekanntlich den Salzen $3\,RO,\,{}_cPO_5$ die Salze $3\,R_2O_3,\ 3\,{}_cPO_5$, das ist: $R_2O_3,\ {}_cPO_5$. Als nun die Eigenthümlichkeit des Uranoxyds erkannt war, stets zu 3 Aeq. an die Stelle von 1 Aeq. einer anderen Base zu treten, wurde es wünschenswerth, zu untersuchen, ob in der That ein phosphorsaures Uranoxyd von der Formel: $9\,U_2O_3,\ 3\,{}_cPO_5$, das ist $3\,U_2O_3,\ {}_cPO_5$ existire, und ich sagte deshalb in der vorigen Ausgabe des Lehrbuchs, dass die Untersuchung des phosphorsauren Uranoxyds von grossem Interesse sein würde. Werther hat seitdem diese Untersuchung ausgeführt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 321) und gefunden, dass allerdings das Uranoxyd auch in seinen Phosphorsäure-Salzen diese Eigenthümlichkeit behauptet.

Wird Uranoxyd mit wenig Phosphorsäure übergossen, so entsteht eine hellgelbe Salzmasse, welche sich beim Kochen mit Wasser zum Theil löst, zum Theil ungelöst bleibt. Die Auflösung giebt, zur hinreichenden Concentration verdampft, über Schwefelsäure ein citrongelbes Salz in deutlichen Krystallen, entsprechend der Formel: $U_2O_3,\ PO_5 + 5\,HO$. Das Salz verliert in gelinder Wärme einen Theil des Wassers, das letzte Wasser geht erst bei Rothglühhitze weg, wobei es sich ohne zu schmelzen aufbläht. Es ist also das sogenannte saure Salz: $U_2O_3\ 2\,HO,\ PO_5 + 3\,HO$. Wasser zersetzt das Salz.

Das neutrale Salz: $2\,U_2O_3,\ HO,\ PO_5$ wird auf verschiedene Weise mit verschiedenem Gehalte an Krystallwasser erhalten. Der bei der Darstellung des sauren Salzes zurückbleibende Theil der Salzmasse ist neutrales Salz, entsprechend der Formel: $2\,U_2O_3\ HO,\ PO_5 + 3$ aq. Es entlässt das eine Aequivalent Wasser erst über 170°. — Giebt man Phosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so resultirt

ein deutlich krystallinischer Niederschlag, welcher lufttrocken der Formel: $2 U_2 O_3 HO, PO_5 + 8$ aq. entspricht. Bei 60° getrocknet gehen davon 2 Aeq. Wasser weg. Durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Uranoxyd und gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man ein dem vorigen Salze ganz ähnliches Salz mit 6 Aeq. Wasser. Es verliert die 6 Aeq. Wasser bei 120°C., das basische Wasser erst in der Glühhitze.

Das basische Salz: $3 U_2 O_3, PO_5$ konnte nicht isolirt erhalten werden. Giebt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von basisch phosphorsaurem Natron: $3 NaO, PO_5$, so entsteht ein dunkelgelber, zusammenbackender Niederschlag, der sich in überschüssigem Natronsalz fast völlig löst. Er enthält Natron, ist vielleicht: $2 U_2 O_3 NaO, PO_5 + 3 U_2 O_3, PO_5$. Ist bei der Fällung das Uranoxydsalz im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich neutrales Salz.

Die Analyse der phosphorsauren Uranoxyde hat besondere Schwierigkeiten und wird am besten auf folgende Weise bewerkstelligt. Man schmilzt weinsaures Natron-Kali im Platintiegel, verkohlt bei eben hinreichender Hitze und bei Ausschluss der Luft, trägt dann die gewogene Menge des phosphorsauren Uranoxyds ein und erhitzt nur so lange bis die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist. Dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul desoxydirt, und das phosphorsaure Natron und überschüssige kohlensaure Natron lassen sich mit Wasser ausziehen ohne dass eine Spur von Uranoxydul folgt. Auf dem Filter bleibt Uranoxydul gemengt mit Kohle. Zwei Vorsichtsmassregeln müssen beachtet werden, ohne welche Phosphorsäure reducirt und der Platintiegel durchgeschmolzen wird: man darf das Uransalz nicht auf den Boden des Tiegels bringen und man darf die Hitze nicht unnöthigerweise über die Rothgluth steigern und zu lange andauern lassen (Werther a. a. O.).

Der Kalk- und Kupfer-Uranglimmer (Uranit und Chalcolith) sind Verbindungen von resp. phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Kupferoxyd mit phosphorsaurem Uranoxyd: $RO\, 2 U_2 O_3, PO_5 + 8 HO$ oder $3 RO, PO_5 + 2(3 U_2 O_3, PO_5) + 24 HO$. (Werther a. a. O.). Es gelang Werther, den Chalcolith künstlich hervorzubringen durch Kochen des krystallinischen neutralen phosphorsauren Uranoxyds mit einer Auflösung von basisch essigsaurem Kupferoxyd, Abgiessen der Flüssigkeit und Digeriren des Bodensatzes mit Essigsäure. Das basische Wasser des neutralen phosphorsauren Uranoxyds wird gegen Kupferoxyd ausgetauscht und so Chalcolith gebildet. Bemerkenswerth ist die vollständige Löslichkeit der beiden Mineralien in kohlensaurem Ammon, besonders bei Zusatz von Salmiak. Magnesiasalz fällt aus dieser Lösung alle Phosphorsäure, keine Spur von Kalk, Kupferoxyd und Uranoxyd.

Borsaures Uranoxydul. In der Auflösung des Uranchlorürs bringt Boraxlösung einen graugrünen Niederschlag hervor, der fast nur aus Oxydulhydrat besteht (Rammelsberg). Borsaures Uran-

oxyd wird auf gleiche Weise aus einer Uranoxydlösung als hellgelber Niederschlag erhalten.

Oxalsaures Uranoxydul: UO, $\overline{O}$ + 3 HO, und oxalsaures Uranoxyd: U_2O_3, $\overline{O}$ + 3 HO, sind schwerlösliche Salze, welche mit oxalsaurem Kali und Ammon Doppelsalze geben.

Essigsaures Uranoxyd: U_2O_3, $\overline{A}$, kann aus einer Flüssigkeit, die freie Essigsäure enthält, in schönen Krystallen anschiessen (S. 65), welche, wenn sie unter 10° C. sich gebildet haben, 3 Aeq. Wasser, wenn sie bei ohngefähr 20° C. entstanden sind, aber nur 2 Aeq. Wasser enthalten. Das Salz ist ausgezeichnet durch eine grosse Neigung, mit anderen Essigsäure-Salzen Doppelsalze zu geben, worin auf 2 Aeq. des Uranoxydsalzes 1 Aeq. des anderen Salzes kommt, z. B. KaO, $\overline{A}$ + 2 (U_2O_3, $\overline{A}$). Sie sind von Wertheim untersucht worden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 216 u. ff.).

Chrom.

Zeichen: Cr. — Aequivalent: 26,28 oder 328,5, nach Berlin's Untersuchungen über die Zusammensetzung des chromsauren Silberoxyds, (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38, S. 145).

Peligot erkannte zuerst 1844 bei seinen Versuchen über die Oxydationsstufen des Chroms und über das Chromchlorid (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 35, S. 28), dass das bis dahin geltende, von Berzelius ermittelte Aequivalent: 351,8, zu hoch sei und nahm aus den Analysen des essigsauren Chromoxyduls die Zahl 328 als Aequivalent.

Das Chrom, so ausgezeichnet durch die Mannigfaltigkeit und Schönheit der Farben der Verbindungen, welche es liefert (daher auch sein Name, χρῶμα, Farbe), wurde 1797 von Vauquelin in dem sibirischen Rothbleierze, welches seitdem als chromsaures Bleioxyd erkannt ist, entdeckt. Es gehört zu den ziemlich selten vorkommenden Metallen.

Das verbreitetste Chromerz, dasjenige, aus welchem Chromverbindungen im Grossen bereitet werden, ist der Chromeisenstein. Derselbe ist im Wesentlichen die Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd, nach der Formel: FeO, Cr_2O_3, also ein Magneteisenstein, in welchem das Eisenoxyd durch Chromoxyd vertreten wird; aber fast immer finden sich auch darin die mit Chromoxyd isomorphen Basen: Thonerde und Eisenoxyd, und häufig auch die mit Eisenoxydul isomorphe Magnesia.

Er gehört zu den spinellartigen Mineralien, krystallisirt in regelmässigen Octaëdern, kommt aber am häufigsten derb vor, in grösseren Lagern oder kleineren Massen in Serpentin und anderen magnesiareichen Gebirgsarten, so namentlich in Nordamerika und auf den Shetlandinseln

Unst und Fetlar, ferner in Steiermark, Mähren, Norwegen, Frankreich. Er ist schwarz und hat das specif. Gewicht 4,5.

Die folgenden Analysen werden die Zusammensetzung veranschaulichen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eisenoxydul	20,13	18,97	18,42	34,0	20,0
Magnesia	7,45	9,96	6,68	5,0	8,0
Chromoxyd	60,04	64,91	64.17	42,0	54,0
Thonerde	11,85	13,85	10,83	16,0	18,0

I. Krystallisirter Chromeisenstein von Chester in Pennsylvanien, nach Abich; II. Derber, desgl., III. von Beresow bei Ickatherinenberg, amorph, nach Moberg; IV. von Ihami, nach Landerer; V. von Skyw, nach Demselben.

Geringe Mengen von Chromoxyd kommen in einigen anderen Mineralien vor, so namentlich im Smaragd, welcher die grüne Farbe einem Gehalte an diesem Oxyde verdankt, und manche Meteoreisen enthalten Chrom.

Die Verbindung des Chroms, welche aus dem Chromeisenstein zunächst für den Handel dargestellt wird, welche daher den gewöhnlichsten Ausgangspunkt bildet für die Darstellung der übrigen Chrompräparate, ist das chromsaure Kali, und zwar ist es nicht das neutrale gelbe Salz, sondern das rothe zweifach saure Salz, welches vorzüglich im Handel vorkommt, da dies wegen der Leichtigkeit, mit welcher es krystallisirt, leichter rein zu erhalten ist als jenes, — welches noch ausserdem wegen der Isomorphie mit schwefelsaurem Kali beträchtliche Mengen dieses letzteren Salzes, von der Bereitung her, enthalten kann, — und weil für alle Anwendungen dieses Salzes nur die Chromsäure, nie die Base in Betracht kommt, also bei der Darstellung des rothen Salzes die Hälfte der Base erspart wird.

Bei der fabrikmässigen Bereitung des chromsauren Kalis wird Chromeisenstein, welcher durch Handscheidung möglichst vollständig von der Bergart getrennt worden ist, höchst fein pulverisirt und geschlämmt, mit Pottasche in einem Flammenofen anhaltend geglüht. Das Chromoxyd des Chromeisensteins absorbirt hierbei Sauerstoff, die entstandene Chromsäure tritt an das Kali und das Eisenoxydul wird gleichzeitig in Eisenoxyd umgewandelt. Ein Zusatz von Salpeter beschleunigt den Oxydationsprocess sehr, ist aber nicht durchaus nothwendig (Mitscherlich's Lehrbuch). Durch Auslaugen der geglühten Masse erhält man eine gelbe alkalische Auflösung von chromsaurem Kali und kohlensaurem Kali, aus welcher durch Eindampfen Krystalle von gelbem, neutralem chromsaurem Kali anschiessen, in die, wegen Isomorphie, wie oben erwähnt, das schwefelsaure Kali der Pottasche eingehen kann. Gewöhnlich macht man die alkalische Lauge durch Zusatz von Holzessig oder einer anderen Säure sauer, wo dann das rothe, zweifach chromsaure Kali anschiesst, oder bei beträchtlicher Concentration als orangefarbenes Krystallmehl niederfällt. Durch Umkrystallisiren wird das Salz gereinigt.

Dies Verfahren der Verarbeitung des Chromeisensteins hat mehrere bedeutende Nachtheile. Die weiche teigige Beschaffenheit der Schmelze auf der Sohle des Flammenofens ist Ursache, dass der Chromeisenstein sich zu Boden setzt, und erschwert bedeutend das Eindringen der oxydirenden Luft. Eine sehr häufige Erneuerung der Oberfläche durch schwierig zu bewerkstelligendes Umrühren ist deshalb dabei dringend nothwendig. Ferner greift die stark alkalische Schmelze die Sohle des Ofens bedeutend an; es entsteht kieselsaures Kali, dessen Kali verloren ist, und welches die Krystallisation des Chromsäure-Salzes hindert. Endlich findet bei der hohen Temperatur immer ein Verlust an Alkali durch Verflüchtigung Statt. Ein Zusatz von Kalk zu der Schmelze vermindert wohl die Schmelzbarkeit der Masse, beseitigt aber nicht die anderen Nachtheile.

Nach einem neueren Verfahren von Jacquelain wird der höchst fein gemahlene, am besten geschlämmte Chromeisenstein auf das Innigste mit kohlensaurem Kalk gemengt (100 Chromeisenstein von 53 Proc. Oxydgehalt, und 90 Thle. Kalkstein oder 50 Thle. gebrannter Kalk), und dies Gemenge in einer 2 Zoll hohen Schicht 9 — 10 Stunden auf der Sohle des Flammenofens unter öfterem Umrühren der Rothglühhitze ausgesetzt. Erscheint dann die Masse gelblichgrün, so ist die Umwandlung in basisch chromsauren Kalk erfolgt; sie löst sich dann fast vollständig in Salzsäure. Die leicht zerreibliche und poröse Substanz wird dann gemahlen, mit warmem Wasser angerührt und unter Umrühren Schwefelsäure zugesetzt, bis Lackmuspapier von der Flüssigkeit schwach geröthet wird, als Zeichen, dass zweifach chromsaurer Kalk entstanden ist. Hierauf setzt man nach und nach geschlämmte Kreide zu, wodurch das Eisenoxyd aus dem gleichzeitig gebildeten schwefelsauren Eisenoxyd gefällt wird, ohne dass sich der Neutralitätszustand der Flüssigkeit ändert. Die von dem Bodensatz aus Gyps und Eisenoxyd abgegossene Flüssigkeit enthält neben zweifach chromsaurem Kalk nur eine geringe Menge von Gyps und kann ohne Weiteres zur Darstellung von Chromgelb u. s. w. benutzt werden. Durch Zersetzung dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali erhält man zweifach chromsaures Kali (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 202. Dingler's polyt. Journ. Bd. 106, S. 405; Bd. 107, S. 134).

Swindells mengt den gepulverten Chromeisenstein mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz oder Chlorkalium und erhitzt das Gemenge in einem Flammenofen zum starken Rothglühen oder Weissglühen, indem ein Strom stark erhitzten Wasserdampfs darüber geleitet wird. Es entstehen chromsaures Natron oder Kali und Salzsäure, welche das Eisenoxyd in Chlorid verwandelt und verflüchtigt.

Das metallische Chrom kann wie das Mangan durch Erhitzen des Oxyds im Kohlentiegel, für sich oder unter Zusatz von etwas Kohle, im heftigsten Feuer dargestellt werden. Wegen der Strengflüssigkeit erhält man es nicht zusammengeflossen. Gmelin bekam es als sprödes, auf dem Bruche mattes, graues, aber an mehreren Stellen mit feinen zinnweisses Krystallen besetztes, durchaus nicht magnetisches Metall; Ber-

thier als einen sehr harten, spröden, an einigen Stellen stahlgrauen, an anderen schwarzen, porösen Klumpen. — Nach Peligot lässt sich das Metall sehr rein durch Zersetzung des Chromchlorids mittelst Kalium darstellen und Bunsen erhielt es durch Elektrolyse aus einer Lösung von Chromchlorid in spröden, metallglänzenden Blättchen von der Farbe des Eisens. (Pogg. Annal. Bd. 91. S. 619. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62, S. 177).

Das Metall ist in feuchter Luft etwas beständiger als Eisen; es wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung, aber schwierig, zu Oxydulsalz gelöst. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es nicht angegriffen (Bunsen). Im glühenden Zustande zersetzt es Wasserdampf wie das Eisen (Regnault). An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Chromoxyd; mit Salpeter geschmolzen, giebt es chromsaures Kali. Das specif. Gewicht entspricht fast genau dem aus dem Aequivalentvolum der Magnesiagruppe abgeleiteten, was ohngefähr 7,3 ist (Bunsen).

Verbindungen des Chroms.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Die Versuche von Moberg und Peligot (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 35, S. 27; Bd. 39, S. 175; Bd. 43, S. 114; Bd. 44, S. 322) haben das Chrom hinsichtlich seiner Oxydationsreihe unmittelbar neben Eisen und Mangan gestellt. Zu dem früher bekannten, mit dem Eisenoxyde und der Thonerde isomorphen Chromoxyde: Cr_2O_3, und der mit der Schwefelsäure isomorphen Chromsäure: CrO_3, sind nämlich durch diese Versuche ein dem Eisenoxydul entsprechendes Chromoxydul: CrO, und ein dem Magneteisenstein entsprechendes Chromoxyduloxyd: CrO, Cr_2O_3 gekommen. Ob die, ebenfalls schon früher gekannte, braune Verbindung des Chroms mit Sauerstoff wirklich eine besondere, dem Mangansuperoxyd proportionale Oxydationsstufe des Chroms, also ein Chromsuperoxyd: CrO_2 darstellt, oder als eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd: Cr_2O_3, CrO_3 betrachtet werden muss, ist noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Die Existenz einer der Uebermangansäure entsprechenden Ueberchromsäure: Cr_2O_7 scheint aus einigen Versuchen von Barreswill hervorzugehen.

Hiernach ist die Oxydationsreihe des Chroms;

Chromoxydul . . .	CrO
Chromoxyd	Cr_2O_3
Chromoxyduloxyd . .	CrO, Cr_2O_3
Chromsuperoxyd . .	CrO_2 ?
Chromsäure . . .	CrO_3
Ueberchromsäure . .	Cr_2O_7 ?

Chromoxydul. Formel: CrO. Aequivalent: 34,28 oder 428,5. In 100: Chrom 76,7, Sauerstoff 23,3. Giebt man zu der Lösung von Chromchlorür: $CrCl$, bei Ausschluss der Luft Natronlauge, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Oxydulhydrat, der sich aber sogleich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, also unter Wasserzersetzung, in rothbraunes Oxyduloxyd: CrO, Cr_2O_3, verwandelt (Peligot). Moberg giebt zwar an, dass es ihm bei Anwendung besonderer, die Luft völlig abschliessender Vorsichtsmaassregeln gelungen sei, den Niederschlag unverändert zu sammeln und zu trocknen, aber es erscheint gezwungen, die Gasentwickelung, welche auch er beobachtete, auf Rechnung von vorhandenem metallischem Chrom und freier Salzsäure zu schieben. Moberg beschreibt übrigens das Oxydulhydrat als ein dunkelbraunes Pulver, das trocken, selbst in concentrirten Säuren nur langsam löslich ist, auch feucht nur langsam gelöst wird und zwar unter Ausscheidung von metallischem Chrom, indem Oxydlösungen entstehen. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 125.)

Die Chromoxydulsalze sind meistens höchst unbeständig und wirken äusserst kräftig desoxydirend. Durch Wechselzersetzung lassen sich aus der Lösung des Chromchlorürs diejenigen Salze darstellen, welche unlöslich oder schwerlöslich sind, so namentlich das essigsaure Chromoxydul, das interessanteste dieser Salze, und das schwefligsaure Chromoxydul. Bei dem Chlorür soll davon, sowie von dem Verhalten der Lösungen gegen Reagentien, die Rede sein.

Chromoxyduloxyd: CrO, Cr_2O_3. — Diese Oxydationsstufe ist es, welche, wie bei Chromoxydul angegeben, nach Peligot erhalten wird, wenn man eine Lösung von Chromchlorür unter Ausschluss der Luft durch Kalilauge zersetzt. Man bringt die Chlorürlösung über Quecksilber in eine Glocke und lässt dann die Kalilösung hinzutreten. In demselben Augenblicke, wo der braungelbe Niederschlag von Oxydulhydrat entsteht, beginnt die Entwickelung von Wasserstoffgas, welches sich über der Flüssigkeit ansammelt: $3\,CrO$ und HO geben CrO, Cr_2O_3 und H. Das nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser erhaltene Oxyduloxydhydrat ist, nach dem Trocknen im leeren Raume, ein Pulver vom Ansehen des spanischen Tabacks. Es wird von Säuren wenig angegriffen, erhitzt verliert es anfangs Wasser, bei höherer Temperatur entzündet es sich und verwandelt sich plötzlich in Chromoxyd. Diese Entzündung erfolgt selbst in sauerstoffgasfreien Medien, sie geht vor sich auf Kosten des Sauerstoffs des Hydratwassers unter Freiwerden von Wasserstoffgas (Peligot, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 35, S. 27). Moberg meint, dass dies Oxyduloxyd von Peligot erhalten worden sei, weil er den aus der Chlorürlösung gefällten Niederschlag nicht bei Ausschluss der Luft ausgewaschen habe (siehe bei Chromoxydul).

Chromoxyd: Cr_2O_3. Aequivalent: 76,56 oder 957. In 100: Chrom 68,7, Sauerstoff 31,3.

Wie oben angegeben, findet sich das Chromoxyd im Chromeisenstein,

es wird aber nicht unmittelbar aus diesem dargestellt. Zur Bereitung desselben giebt es viele Wege und bei der Wahl entscheidet im Allgemeinen der Zweck, für welchen es bereitet werden soll.

Man erhält Chromoxyd durch Erhitzen seines Hydrats (siehe unten), wobei dieses sehr schön die bekannte Erscheinung des Erglühen zeigt, besonders in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas.

Man erhält ferner Chromoxyd durch Erhitzen des chromsauren Quecksilberoxyduls, des gelbrothen Niederschlags, welchen chromsaures Kali in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt. Quecksilber und Sauerstoff entweichen hierbei, Chromoxyd bleibt zurück:

$$2\,(Hg_2\,O,\,CrO_3) \text{ geben } 4\,Hg \text{ und } 5\,O \text{ und } Cr_2\,O_3.$$

Aus dem chromsauren Kali kann das Chromoxyd auf folgendem Wege dargestellt werden:

Man mengt 1 Thl. des fein gepulverten zweifach chromsauren Kalis mit 1 Thl., selbst noch mehr, Schwefel, erhitzt das Gemenge in einem Tiegel zum Glühen und laugt den Rückstand mit Wasser aus. Die Chromsäure des Salzes wird durch den Schwefel desoxydirt; es entweicht schweflige Säure und es entstehen schwefelsaures Kali und Schwefelkalium (Lassaigne).

Man mengt auf gleiche Weise das chromsaure Kali mit ohngefähr dem gleichen Gewichte Salmiak, auch wohl noch mit etwas kohlensaurem Natron, glüht das Gemenge, so lange noch Dämpfe entweichen und laugt aus. Die Desoxydation der Chromsäure erfolgt hier durch das Ammoniak unter Bildung von Chlorkalium, Wasser und Freiwerden von Stickstoffgas (Wöhler). Man kann sagen, dass zuerst chromsaures Ammon und Chlorkalium entstehen, welches erstere dann in Chromoxyd, Wasser und Stickstoff zerlegt wird (siehe unten).

Ein Gemenge von 4 Thln. zweifach chromsaurem Kali und 1 Thl. Stärkemehl giebt geglüht und ausgelaugt (die Lauge enthält kohlensaures Kali) kohlehaltiges Oxyd, aus welchem die Kohle durch Erhitzen an der Luft entfernt werden kann (Bariau). Anstatt mit Stärkemehl kann auch das chromsaure Kali mit Kohle, oder in einem Kohlentiegel erhitzt werden.

Ein inniges Gemenge von 240 Thln. gepulvertem, vollkommen trocknem, zweifach chromsaurem Kali, 5 Thln. trocknem Salmiak und 48 Thln. Schiesspulver, aus welchen man einen kegelförmigen Haufen gebildet hat, lässt sich durch brennenden Zündschwamm entzünden und verglimmt langsam von der Spitze bis zur Basis. Laugt man die noch glühende grauschwarze Masse mit Wasser aus, so bleibt Chromoxyd zurück (Böttger, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 30, S. 265).

Wenn man zweifach chromsaures Kali für sich in einem Tiegel zum starken Weissglühen erhitzt, so wird die Hälfte der Chromsäure in Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt und neutrales chromsaures Kali gebildet. Gentele setzte das Salz 18 Stunden lang der Hitze des Porzellanofens

aus, in welchem Porzellan verglüht wurde, und fand dann in dem Tiegel zarte, in manchfaltigen Farben spielende Flitter von Oxyd. Blake fand in einen Ofen, worin seit langer Zeit chromsaures Kali durch Schmelzen von Chromeisenstein mit Pottasche dargestellt worden war, in den Spalten der Mauersteine dünne Tafeln und Schuppen von Chromoxyd.

Erhitzt man krystallisirtes zweifach chromsaures Ammon für sich in einem flachen Porzellanschälchen oder Platinschälchen über der Spirituslampe, so beginnt eine höchst energische, aber vollkommen gefahrlose, von einer Feuererscheinung begleitete Reaction; die Krystalle blähen sich auf, und aus jedem derselben sieht man gewaltsam nach allen Richtungen hin grüne voluminöse Massen von Chromoxyd hervorquellen, die völlig die Gestalt aufgerollter Theeblätter haben. Hält man das Schälchen bei Beginn der Reaction über einen flachen Porzellanteller, so lässt sich das Chromoxyd ohne Verlust sammeln (Böttger a. a. O.).

Wird Chromchlorid: $Cr_2 Cl_3$ an der Luft erhitzt, so entsteht, unter Entwickelung von Chlor, Chromoxyd (Liebig). Erhitzt man neutrales chromsaures Kali in einem Strome trocknen Chlorgases, so entstehen Chlorkalium und Chromoxyd, welches letztere sich krystallisirt ausscheidet (Fremy). Leitet man den Dampf von chromsaurem Chromsuperchlorid (siehe unten) langsam durch eine schwach glühende Glasröhre, die man mit Blech umhüllt hat, so zerfällt dasselbe in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd, welches die Röhre als krystallinische Rinde überzieht und hierbei zuweilen auch in grösseren Krystallen auftritt (Wöhler).

Das Chromoxyd hat je nach dem Wege, auf welchem es erhalten oder bereitet wird, ein sehr verschiedenes Aeussere. Die aus dem chromsauren Chromsuperchlorid erhaltenen Krystalle sind so dunkelgrün, dass sie schwarz erscheinen, und so hart, dass sie Glas schneiden. Sie haben Metallglanz; ihre Form ist die des Eisenoxyds und die der Thonerde (sechsgliedrig), mit denen daher das Chromoxyd isomorph ist. Das specifische Gewicht ist 5,21. Zerrieben geben sie ein grünes Pulver (Wöhler). Ganz ähnlich waren die Krystalle, welche Gentele in dem zur Bereitung von chromsaurem Kali dienenden Flammenofen beobachtete. Die nach Fremy's Verfahren bei starker Rothglühhitze erhaltenen Krystalle gleichen ebenfalls diesen Krystallen, während die bei schwächerer Glühhitze auftretenden Krystalle breite Blätter von grüner Farbe bilden. Durch Erhitzen des zweifach chromsauren Kalis, für sich oder im Kohlentiegel, wird das Oxyd ebenfalls in Krystallflittern erhalten. Das aus dem chromsauren Quecksilberoxydul bereitete Chromoxyd ist ein äusserst zartes, gewöhnlich sehr dunkelgrünes Pulver, in welchem sich indess bisweilen auch äusserst schön hellgrüne Theilchen finden. Es ist um so schöner grün, je besser bei seiner Darstellung die Luft ausgeschlossen wird, weil die durch Einwirkung der Luft erfolgende oberflächliche Umwandlung in braunes Oxyd die Farbe beeinträchtigt (Otto). Das mit Schwefel aus chromsaurem Kali dargestellte Oxyd ist nicht so dunkel,

und um so heller, je grösser im Allgemeinen die Menge des Schwefels war, welche man anwandte, indem in diesem Falle eine zu starke Erhitzung leichter vermieden wird. Das mittelst Salmiak erhaltene Oxyd ist dunkelgrün, und wenn die Temperatur bei der Darstellung sehr beträchtlich hoch war, krystallinisch und fast schwarz. Das aus Chromchlorid gewonnene Oxyd soll, nach Liebig, sehr schön grün sein, ebenso nach Böttger das nach dessen oben mitgetheiltem Verfahren dargestellte Oxyd.

Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren so gut wie unlöslich. Bei der Bereitung des Oxyds aus dem Hydrat durch Erhitzen desselben ist der Moment des Erglühens auch der Moment, in welchem es seine Löslichkeit in Säuren verliert. Nach Berzelius enthält dies indifferente Oxyd wahrscheinlich die indifferente Modification des Chrommetalls. Durch Glühen mit Salpeter und Alkalien, bei Zutritt der Luft, entsteht aus dem Chromoxyd Chromsäure, welche an die Base tritt. Desoxydirt man dann die Chromsäure in der Lösung des chromsauren Kalis zu Chromoxyd, so erhält man daraus durch Ammoniak ein in Säuren leicht lösliches Hydrat (siehe unten).

Den Glasflüssen ertheilt das Chromoxyd eine ausgezeichnet schöne grüne Färbung, der des Smaragds gleich, welcher seine Farbe ebenfalls dem Chromoxyd verdankt. Man benutzt, wegen dieser Eigenschaft, das Chromoxyd zum Malen auf Porzellan, und zwar sowohl auf der Glasur als auch unter der Glasur, indem es so höchst feuerbeständig ist, dass es das Glattbrennfeuer des Porzellanofens verträgt, ohne sich im mindesten zu verflüchtigen. Für die Benutzung des Chromoxyds zum Malen auf Porzellan unter der Glasur, für welche man es mit ohngefähr einem Viertheile geschlämmten Quarz vermischen kann, ist derjenige Weg der Darstellung der beste, welcher es von der schönsten und hellsten Farbe liefert, denn wie das Oxyd für sich erscheint, so erscheint es auch im Allgemeinen nach dem Brennen. Das mit Schwefel sorgfältig bereitete und abgeschlämmte Oxyd hat mir das schönste Grün gegeben, welches aber noch weit davon entfernt war, so schön zu sein als das Grün, welches die Geschirre aus der Porzellanfabrik zu Meissen auszeichnet. Man kann nichts Schöneres sehen, als die Weinblätter-Guirlanden dieser Fabrik. Zum Malen auf der Glasur ist das aus chromsaurem Quecksilberoxydul dargestellte Grün vortrefflich, besonders wenn man durch Vermischen des Quecksilbersalzes mit Kobaltoxydulhydrat oder arsensaurem Kobaltoxydul und Erhitzen ein Blaugrün bereitet und dies in den erforderlichen Verhältnissen mit Gelb vermischt. Auch in der Oelmalerei wird das Chromoxyd benutzt.

Die Salze des Chromoxyds sind vom besonderen Interesse dadurch, dass sie in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, deren Lösungen eine verschiedene Farbe besitzen, nämlich concentrirt entweder tief roth, ins Blaue schillernd, oder aber rein grün sind. Die rothen Lösungen werden beim Erhitzen grün, also in Lösungen der an-

deren Modification umgewandelt; diese Umwandlung erfolgt nach der Natur der Säure verschieden schnell. Die rothe Lösung des neutralen Schwefelsäure-Salzes und des Chromalauns z. B. nehmen beim Erhitzen sogleich die grüne Farbe an, während die rothe Lösung des neutralen Salpetersäure-Salzes sehr schwierig rein grün zu erhalten ist. Die grüne Farbe der Lösungen ist aber nicht constant, sondern macht nach dem Erkalten der rothen wiederum Platz, in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem die Umwandlung in die grüne Modification schwieriger oder leichter erfolgt. So wird die Lösung des Salpetersäure-Salzes sogleich beim Erkalten wieder roth, was andeutet, dass dies Salz bei gewönlicher Temperatur in der grünen Modification gar nicht bestehen kann, während die durch Erhitzen grün gewordene Lösung des Chromalauns erst nach Tagen und Wochen die rothe Farbe wieder annimmt, ja die grüne Lösung des Chromchlorids scheint nicht wieder völlig roth werden zu können.

Weil die grüne Modification der Salze allmälig wieder in die rothe zurückkehrt, so darf man annehmen, dass sich in der letzteren die Salze in dem normalen Zustande befinden, d. h. in dem Zustande, in welchem sie den analogen Eisenoxyd- und Thonerde-Salzen entsprechen; dafür redet auch der Umstand, dass nur aus rothen Lösungen krystallisirte Salze erhalten werden, welche, wie wohl kaum gesagt zu werden braucht, ebenfalls roth oder blauroth sind. Die durch Erhitzen grün gewordene Lösung des Chromalauns liefert z. B. beim Verdampfen keine Krystalle des Salzes, sondern trocknet zu einer grünen Masse ein; ist aber nach längerer Zeit die grüne Farbe der Lösung wieder in die rothe zurückgegangen, so bilden sich auch wieder Krystalle des Chromalauns.

Schrötter hat nachzuweisen gesucht, dass die Verschiedenheit der Farbe mancher Chromoxydsalzlösungen, so der des schwefelsauren Chromoxyds und des Chromalauns, von einem verschiedenen Wassergehalte der in Auflösung befindlichen Salze herrühre, dass nämlich die Farbenveränderung beim Erwärmen oder Erkalten durch Austreten oder durch Aufnahme von Wasser bedingt werde. Die rothe Lösung des Chromalauns enthält hiernach das gut krystallisirende Salz mit 24 Aeq. Wasser, welches auch durch Weingeist aus der Lösung gefällt wird, während die grüne Lösung ein nicht krystallisirendes Salz mit anderem Wassergehalte enthält, also nicht eigentlich eine Lösung von Chromalaun darstellt, der auch daraus durch Weingeist nicht erhalten wird (Pogg. Annal. Bd. 53, S. 513). Ich will hierzu bemerken, dass eine rothe Lösung von Chromalaun nicht grün wird, wenn man sie, unter Vermeidung von Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, was wohl jedenfalls geschehen müsste, wenn die Farbenveränderung durch Wasserentziehung herbeigeführt würde. Wird aber die Erhitzung nicht vermieden, so nimmt die Lösung die grüne Farbe an (siehe unten schwefelsaures Chromoxyd und Chromalaun).

Loewel, welcher mit Berzelius und Hertwig der Meinung ist,

dass man verschiedene Modificationen des Chromoxyds gelten lassen müsse, glaubte anfangs, dass die verschiedene Färbung der Chromoxydsalze ausschliesslich durch eine verschiedene Sättigungs-Capacität des Oxyds in diesen verschiedenen Modificationen bedingt sei. In den rothen Lösungen befinden sich nach ihm Salze, welche auf 1 Aeq. Chromoxyd 3 Aeq. Säure enthalten, also normale Chromoxydsalze, während die grünen Lösungen die Lösungen von Salzen sind, welche auf 1 Aeq. Oxyd nur 2 Aeq. Säure enthalten (Pharm. Centralbl. 1845, S. 581). Hiermit stimmt überein, dass Krüger aus einer concentrirten, durch Kochen grün gemachten Lösung des Chromalauns, mittelst Weingeist, eine syrupartige grüne Verbindung erhielt, in welcher das Chromoxyd ebenfalls nur mit $^2/_3$ der Schwefelsäure verbunden war, mit welcher dasselbe im violetten Chromalaun verbunden ist. Der Chromalaun ist nämlich: Cr_2O_3, $3SO_3$, verbunden mit KaO, SO_3, in der grünen Verbindung war aber Cr_2O_3, $2SO_3$ verbunden mit KaO, SO_3 (Pogg. Annal. Bd. 61, S. 218). Später hat Loewel indess die Meinung ausgesprochen, dass das Chromoxyd auch in den Salzen mit 3 Aeq. Säure in verschiedenen Modificationen vorkommen könne, und zwar sogar in dreien, da deren Lösungen entweder eine carminrothe oder eine blauviolette oder eine grüne Farbe besässen (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37, S. 38).

Den verschieden gefärbten Lösungen der Chromoxydsalze entsprechen verschiedene Modificationen des Chromoxydhydrats. Ammoniakflüssigkeit fällt im Allgemeinen aus den rothen Lösungen ein graublaues Hydrat, welches von kalten Säuren mit rother Farbe gelöst wird, während man aus grünen Lösungen ein graugrünes Hydrat erhält, das sich in kalten Säuren mit grüner Farbe löst. Beide Niederschläge lösen sich etwas im Uebermaasse von Ammoniak zu einer röthlichen Flüssigkeit, aber das aus rothen Lösungen erhaltene reichlicher. Kali und Natron fällen sowohl aus den rothen als aus den grünen Lösungen ein grünes Hydrat, das sich unter allen Umständen in einem Ueberschusse derselben zu einer grünen Lösung auflöst, aus welcher beim Sieden das Chromoxyd vollständig als grünes Hydrat abgeschieden wird.

Auf die Beschaffenheit des durch Ammoniak gefällten Hydrats haben indess noch viele andere Umstände Einfluss. Die Beschaffenheit variirt nach der Concentration und Temperatur der Chromsalzlösung und der Ammoniakflüssigkeit, ferner danach, ob man die Ammoniakflüssigkeit in die Chromsalzlösung giesst oder umgekehrt verfährt, und danach, ob man die Ammoniakflüssigkeit auf einmal oder allmälig zu der Chromsalzlösung giebt, in welchem letzteren Falle zuerst basische lösliche Salze gebildet werden oder Salze mit 2 Aeq. Säure, nach Loewel.

Hertwig und Loewel haben vorzüglich Versuche in dieser Beziehung angestellt (Hertwig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 298 u. ff; Loewel, Pharm. Centralbl. 1845, S. 566 u. ff., S. 577 u. ff.). Aus den Lösungen der Salze mit 2 Aeq. Säure, welche Loewel durch Digestion und Kochen von überschüssigem Chromoxydhydrat mit den

verdünnten Säuren darstellte, und welche unverändert grün blieben (selbst die Salpetersäure-Lösung), erhielt er durch Ammoniak voluminöse dunkelgrüne Niederschläge, von denen sich nur wenig im Uebermaass des Fällungsmittels löste. Auch nach Zusatz von Säuren zu diesen Lösungen wurden noch durch Ammoniak dieselben Niederschläge hervorgebracht, was ihm den Beweis liefert, dass die Säure keine Umwandlung in Salze mit 3 Aeq. Säure herbeigeführt habe. Wurden aber die angesäuerten Lösungen 10 — 15 Minuten lang gekocht, so nahm die Salpetersäure-Lösung beim Erkalten eine rothblaue Farbe an und sie gab dann, so wie auch die Salzsäure- und Schwefelsäure-Lösungen, welche grün blieben, mit Ammoniakflüssigkeit einen graugrünen Niederschlag, der von einem Uebermaasse derselben reichlich mit hellrother Farbe aufgenommen wurde.

Hertwig erhielt ein hellgrünes Hydrat, als er zu einer, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Chromalauns ein gleiches Volumen Ammoniakflüssigkeit von 0,984 specif. Gewicht goss, während er ein grau violettes Hydrat erhielt, als er umgekehrt verfuhr, nämlich die Chromalaunlösung zu der Ammoniakflüssigkeit goss. Beide Niederschläge, sofort in Salzsäure und Schwefelsäure gelöst, gaben violette Lösungen, die beim Kochen grün wurden. Hertwig beobachtete auch, dass eine weit grössere Menge des Hydrats in Lösung ging, wenn er die Lösung von Chromalaun nach und nach zu der Ammoniakflüssigkeit setzte, als wenn er umgekehrt diese zu jener gab, und zwar wurde um so mehr des Hydrats in Lösung gebracht, je concentrirter die Chromalaunlösung war, und je grösser der Ueberschuss an Ammoniakflüssigkeit. Beim Eintröpfeln von 1 Vol. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Chromalaunlösung in 5 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 0,984 specif. Gewicht betrug die Menge des ungelösten Oxyds 49,4, die Menge des aufgelösten Oxyds 50,6; während beim Eintröpfeln von 5 Vol. Ammoniakflüssigkeit in 1 Vol. Chromlösung die Menge des unlöslichen Oxyds 97,7, die des auflöslichen 2,3 betrug. Als 1 Vol. der Chromsalzlösung in 10 Vol. Ammniakflüssigkeit getröpfelt wurde, steigerte sich die Menge des auflöslichen Oxyds auf 60,8. Die Löslichkeit des Oxydhydrats in der Ammoniakflüssigkeit wird durch das Vorhandensein von freier Schwefelsäure in der Chromlösung sehr erhöht. Hertwig glaubt nicht annehmen zu können, dass das entstehende Ammoniaksalz allein die Ursache davon sei (a. a. O. Seite 301); indess fand auch Loewel, dass das Vorhandensein von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak, selbst Chlorkalium, das Oxyd in der ammoniakalischen Flüssigkeit löslicher mache.

Bei einer längeren Berührung des gefällten Hydrats mit der ammoniakalischen Flüssigkeit erleidet dasselbe unter Umständen eine wesentliche Veränderung. Als nämlich Hertwig die vorhin erwähnte resp. durch Eingiessen von 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit in 1 Vol. Chromalaunlösung oder durch Eingiessen der letzteren in die erstere erhaltenen grünen oder grau violetten Hydrate 2 bis 3 Tage lang mit der ammonia-

kalischen Flüssigkeit in verkorkten Gefässen in Berührung liess, zeigten sie ein verschiedenes Verhalten gegen Säuren. Der grüne Niederschlag hatte die Farbe fast nicht verändert, der andere aber war rein violett geworden und es hatte sich etwas in der Flüssigkeit gelöst, so dass diese roth gefärbt war. Die Auflösung des grünen Niederschlags in Schwefelsäure war violett, und ward beim Kochen grün, setzte man zu derselben so viel Ammoniak, dass sich eine auflösliche basische Verbindung bildete (nach Loewel ein Salz mit 2 Aeq. Säure), so nahm sie eine grasgrüne Farbe an, bei grösserem Zusatz von Ammoniak schied sich eine unlösliche grüne basische Verbindung ab und endlich grünes Oxydhydrat. Die Auflösung des violetten Hydrats in Schwefelsäure oder Salzsäure war weinroth und ward beim Kochen nicht grün, sondern violett oder blau, je nachdem die Umwandlung mehr oder weniger vollständig stattgefunden hatte. Bei Zusatz von Ammoniak zu dieser rothen Lösung bildete sich ebenfalls eine auflösliche basische Verbindung, aber die Farbe der Flüssigkeit veränderte sich nicht und das später sich ausscheidende basische unlösliche Salz und das Hydrat waren violett. Als zu der durch Kochen blau gewordenen Lösung nach dem Erkalten Ammoniak gegeben wurde, entstand eine blaue auflösliche basische Verbindung und das dann niederfallende unlösliche basische Salz so wie das ausgeschiedene Hydrat waren blau. Dies deutet auf eine dritte, blaue Modification der Chromoxydsalze. Die Umwandlung des grauvioletten Hydrats in das violette erfolgt bei grossem Ueberschuss an Ammoniak schneller, jedoch erleidet dann auch der grüne Niederschlag, aber sehr langsam, eine Veränderung, das heisst, er wird violett.

Hertwig hebt hervor, dass diese Veränderungen des Chromoxyds nur bei Gegenwart von Ammoniak stattfinden und mehr oder weniger vollständig verschwinden, wenn das Ammoniak entfernt wird. Filtrirt man z. B. die Niederschläge (die grünen oder violetten) von der ammoniakalischen Flüssigkeit ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie, so ist die Auflösung des grünen Niederschlags in Schwefelsäure grün, die des violetten zwar violett oder blau, beim Kochen jedoch wird sie ebenfalls grün.

Ich habe auch einige Versuche über die Ursache des so sehr verschiedenen Aeusseren und Verhaltens des durch Ammoniak gefällten Hydrats angestellt und, wie Hertwig, gefunden, dass mindestens eben so sehr wie die Farbe der Auflösung des Chromoxydsalzes, das Verfahren bei der Fällung von Einfluss darauf ist. Eine grüne, ziemlich saure Auflösung von Chromoxydsalz, welche durch Zugeben von Schwefelsäure, Salzsäure und Weingeist zu einer heissen Auflösung von rothem chromsaurem Kali erhalten worden war, gab, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit allmälig neutralisirt wurde, einen graugrünen Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit nicht veränderte, auch nicht, wenn man dann einen geringen Ueberschuss von Ammoniak zusetzte. Wurde die Lösung aber auf einmal mit einer bedeutenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt, so war der Niederschlag mehr graublau und erschien, in dem Maasse als sich die über

ihm stehende Flüssigkeit roth färbte, mehr und mehr violett. War die Lösung etwas warm und nicht zu concentrirt, so entstand bei überschüssig zugesetzter Ammoniakflüssigkeit oft nur ein geringer Niederschlag und die Flüssigkeit wurde tief amaranthroth gefärbt von aufgelöstem Chromoxyd. Die grüne Auflösung der durch Alkohol aus der erwähnten Chromoxydlösung gefällten zähen grünen Masse (nach Krüger zweidrittel schwefelsaures Chromoxyd enthaltend) gab beim Neutralisiren mit Ammoniak ebenfalls einen graugrünen Niederschlag, bei raschem Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen graublauen Niederschlag, über welchem eine rothe Lösung entstand. Die graugrünen Niederschläge lösten sich mit grüner Farbe in kalten Säuren, die graublauen mit röthlich blauer Farbe.

Die neueste Untersuchung über die verschiedenen Hydrate des Chromoxyds ist von Lefort (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 51, S. 263). Wenn man zu einer grünen, rothen, violetten oder blauen Lösung eines Chromoxydsalzes Kalilauge oder Natronlauge im Ueberschusse giebt, so erfolgt stets Wiederauflösung des anfangs gefällten Oxydhydrats. Bei Anwendung von grünen oder blauvioletten Salzlösungen ist die Lösung grün oder blauviolett, grün ebenfalls, wenn eine rothe Salzlösung angewandt wurde. Die sich selbst überlassenen oder erwärmten Lösungen scheiden zwei der grünen Modification angehörenden Hydrate aus, welche einen verschiedenen Wassergehalt haben.

Das erste dieser Hydrate wird erhalten, wenn man die alkalische Lösung des Chromoxyds sich selbst überlässt. Es scheidet sich gallertartig mit schön grüner Farbe aus und verwandelt sich beim Trocknen in harte schwarze Stücke. Lefort fand darin 6 Aeq. Wasser.

Das zweite dieser Hydrate wird erhalten, wenn man die alkalische Lösung des Chromoxyds erhitzt oder wenn man die Lösung eines Chromoxydsalzes in siedende Kalilauge giesst. Es gleicht dem vorigen, enthält aber nur 5 Aeq. Wasser.

Giesst man eine concentrirte Lösung von violettem Chromalaun in überschüssige Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich das niedergefallene Hydrat sehr bald roth und löst sich in dem freien Ammoniak (S. 95 u. 96). Wenn man diese Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure sich selbst überlässt, so fällt, in dem Maasse als Ammoniak entweicht, ein violettes Hydrat zu Boden, das Hydrat der rothen Modification der Salze. Dasselbe ist getrocknet ein leichtes, grauviolettes Pulver, giebt in Säuren gelöst eine rothe Lösung, welche bei Concentration in einer trocknen Atmosphäre blauviolett wird. Es enthält nach Lefort 9 Aeq. Wasser.

Erhitzt man die Lösung von Chromalaun in Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade bei einer Temperatur, welche 55°C. nicht übersteigt, so scheidet sich ein graugrüner, pulvriger Niederschlag ab, welcher das Hydrat der violetten Modification ist. Lefort fand darin 7 Aeq. Wasser.

Nach Schaffgotsch, Schaffner und Löwel enthält das durch Fällung mit Ammoniak erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Chrom-

oxydhydrat 6 Aeq. Wasser (40 Proc.). Dieselbe Menge Wasser fand auch Schrötter in dem bei 100° getrockneten Hydrate, während Schaffner in diesem nur 5 Aeq. Wasser fand. Durch Fällen von Chromchloridlösung mit Kalilauge, Auflösen des Niederschlags im Ueberschusse des Fällungsmittels und Kochen dieser Lösung erhielt Schaffner ein Hydrat mit 4 Aeq. Wasser. Fremy giebt an, dass das durch Kali gefällte Hydrat 9 Aeq. Wasser, das aus der alkalischen Lösung durch Kochen gefällte Hydrat 8 Aeq. Wasser enthält (siehe oben Lefort).

Eine Chromoxydlösung für die Bereitung von Chromoxydhydrat behufs der Darstellung anderer Chromoxydverbindungen, kann man aus chromsaurem Kali auf verschiedene Weise erhalten. Am bequemsten ist es, die heisse Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu versetzen, und Weingeist in kleinen Antheilen nach und nach hinzuzugeben, bis die gelbrothe Farbe der Lösung in eine dunkelgrüne umgewandelt ist und nicht mehr Aufbrausen stattfindet. Hierbei wird die, von der Salzsäure oder Schwefelsäure frei gemachte Chromsäure durch den Wasserstoff und Kohlenstoff des Alkohols der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt, und so Chromoxyd oder das entsprechende Chlorid gebildet. Die Oxydationsproducte des Alkohols sind Kohlensäure, Aldehyd und Essigsäure, welche letztere sich durch den Geruch zu erkennen geben. Auch in der Kälte schon verwandelt sich, aber langsam, die mit Schwefelsäure und Weingeist versetzte Lösung von chromsaurem Kali in eine Chromoxydlösung, diese hat aber dann eine rothe Farbe (siehe oben). Anstatt des Weingeistes können manche andere organische Substanzen, z. B. Oxalsäure und Zucker benutzt werden, und selbst die Salzsäure allein vermag schon mit der Chromsäure bei anhaltendem Erhitzen Chromchlorid zu geben, indem Chlor frei wird: $2\,CrO_3$ und $6\,HCl$ geben Cr_2Cl_3 und $6\,HO$ und $3\,Cl$.

Auch desoxydirende unorganische Körper lassen sich zur Umwandlung der Chromsäure des chromsauren Kalis in Chromoxyd verwenden, so namentlich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Man säuert die Lösung des Salzes an und leitet Schwefligsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe, bis die Zersetzung vollständig, was leicht an der Farbe und am Geruch zu erkennen. Die schweflige Säure wird durch den Sauerstoff der Chromsäure zu Schwefelsäure oxydirt, aus dem Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefel aus (jedoch bildet sich auch etwas Schwefelsäure), von welchem die Lösung durch Filtriren zu trennen. — Kocht man eine Auflösung von neutralem, gelbem, chromsaurem Kali mit Schwefelleberlösung, so scheidet sich Chromoxyd (und Schwefel) aus, indem unterschwefligsaures Kali entsteht. Hierauf gründet Döpping ein Verfahren zur Darstellung des letzten Salzes und Frick benutzt dies Verhalten, um aus der rohen, stark alkalischen, Lösung des chromsauren Kalis, wie sie durch Glühen des Chromeisensteins mit Salpeter und Auslaugen erhalten wird, Chromoxyd abzuscheiden, indem er dieselbe mit Schwefel kocht.

Ueber das Verhalten der Lösungen des Chromoxydhydrats in Säuren, der Chromoxydsalzlösungen, welche bei analytischen Arbeiten erhalten werden, gegen Reagentien, mag das Folgende gesagt sein, wobei das im Vorhergehenden ausführlich besprochene Verhalten gegen Alkalien, so weit es für analytische Arbeiten in Betracht kommt, wiederholt ist.

Kali und Natron fällen aus den Lösungen Hydrat, das im Uebermaass der Alkalien zu einer tiefgrünen Flüssigkeit sich löst, aus welcher es beim Kochen vollständig abgeschieden wird. Dies Verhalten pflegt zur Scheidung des Chromoxyds von der gleichfalls in Kali und Natron löslichen Thonerde benutzt zu werden.

Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Lösungen ebenfalls Hydrat, das sich im Uebermaasse, unter verschiedenen Umständen in verschiedener Menge, zu einer rothen Flüssigkeit löst, aus der es sich aber beim Erhitzen vollständig abscheidet. Auf diese Weise pflegt man das Chromoxyd für die quantitative Bestimmung zu fällen.

Kohlensaure Alkalien fällen graublaues basisches Kohlensäure-Salz, das sich im Uebermaasse löst.

Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz wirken nicht auf die Lösungen, Schwefelammonium fällt Oxydhydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff.

Kohlensaurer Baryt fällt allmälig aber vollständig das Chromoxyd aus den Lösungen.

Phosphorsaures Natron bringt in neutralen blaurothen Lösungen einen violetten Niederschlag hervor; in grünen Lösungen entsteht erst nach einiger Zeit ein grüner voluminöser Niederschlag. Ist eine grüne Lösung durch Erhitzen mit Salpetersäure in eine blaue umgewandelt worden, so giebt sie, wenn die freie Säure beinahe mit Ammoniak gesättigt ist, mit phosphorsaurem Natron einen violetten Niederschlag.

Setzt man schweflige Säure zu einer blaurothen Chromoxydlösung und dann Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so entsteht erst nach sehr langer Zeit ein blauer Niederschlag. Grüne Lösungen geben sogleich einen grünen Niederschlag.

Vor dem Löthrohre geben die Chromoxydsalze die Reaction des Chromoxyds (Seite 92). Mit Salpeter geschmolzen liefern sie Chromsäure-Salz.

Das Chromoxyd hat sehr entschiedene Neigung sich mit den Basen RO zu verbinden. Schaffgotsch beobachtete zuerst, dass Magnesia und Zinkoxyd, wenn sie gleichzeitig mit Chromoxyd in einer Salzlösung vorkommen, durch Alkalien auch unter Umständen mitgefällt werden, wo sie sonst nicht niederfallen. Eben so fällt Ammoniak aus einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung von Chromalaun einen grünen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Kalk mit Chromoxyd ist, nach Pelouze: $2\,CaO, Cr_2O_3$ (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 52, S. 249).

Wie aber Basen unter Umständen, wo sie sonst nicht niederfallen,

mit dem Chromoxyde abgeschieden werden, so gehen, im Gegensatze hiervon, auch Basen durch Vermittelung des Chromoxyds in Lösung, unter Umständen, wo sie für sich nicht gelöst werden. Vollkommene Lösung in Kali tritt z. B. ein, wenn neben Chromoxyd 40 Proc. Eisenoxyd, 12,5 Proc. Manganoxydul, 20 Proc. Kobaltoxydul, 25 Proc. Nickeloxydul vorkommen; vollständig gefällt wird das Chromoxyd durch Kali beim Vorhandensein von 80 Proc. Eisenoxyd, 60 Proc. Manganoxydul, 50 Proc. Kobaltoxydul und Nickeloxydul (Pharm. Centralbl. 1853. S. 391).

Dies Verhalten des Chromoxyds erschwert, wie leicht einzusehen, die Scheidung des Oxyds und die Darstellung von reinem Oxydhydrat (Vergleiche Berlin, Berzelius Jahresbericht Bd. 24, S. 245).

Chromsäure. Formel: CrO_3; — Aequivalent: 50,28 oder 628,5. In 100: Chrom 52,27, Sauerstoff 47,73.

Das Chromsuperfluorid: $CrFl_3$, die der Chromsäure porportionale Fluorverbindung des Chroms, giebt beim Zusammentreffen mit Wasser Chromsäure und Flussäure:

$$CrFl_3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben } CrO_3 \text{ und } 3\,HFl.$$

Dies Verhalten lässt sich zur Darstellung der Säure benutzen. Man übergiesst in einer Retorte von Blei oder Platin ein Gemisch aus 4 Thln. chromsaurem Bleioxyd und 3 Thln. kieselsäurefreiem Flussspath, welches vollkommen ausgetrocknet sein muss, mit 7 Thln. rauchendem Vitriolöl, und leitet den entweichenden Dampf des Superfluorids in einen Platintiegel, der Wasser enthält, wo dann die angegebene Zersetzung stattfindet. Beim Verdampfen der Flüssigkeit in dem Tiegel entweicht die Flusssäure und bleibt ein Rückstand von Chromsäure, in Gestalt einer dunkelrothen nicht krystallinischen Masse. Wenn man den Platintiegel nur mit Wasser befeuchtet und seine Oeffnung mit einem feuchten Papier bedeckt, so findet die Zerlegung des in denselben geleiteten Dampfs von Chromsuperfluorid durch die feuchte Atmosphäre statt, es entweicht Flusssäuregas und der Tiegel füllt sich mit einer höchst lockeren Masse von zinnoberrothen nadelförmigen Krystallen der Chromsäure (Unverdorben, Berzelius).

Aus dem chromsauren Kali kann die Chromsäure durch Zersetzung desselben mittelst Kieselflusssäure dargestellt werden (Maus). Man leitet das Kieselsuperfluoridgas in eine warme Auflösung von zweifach chromsaurem Kali, bis das Kali vollständig als Kieselfluorkalium abgeschieden ist, was durch Prüfung einiger Tropfen der Auflösung mit Platinchlorid ermittelt werden kann. Die von dem Niederschlage abgegossene Lösung der Chromsäure dampft man ein, den Rückstand behandelt man, zur Abscheidung einer geringen Menge von Kieselfluorkalium mit Wasser, worauf man durch Verdampfen der Lösung reine Chromsäure erhält.

Fritzsche zeigte zuerst, dass sich die Chromsäure aus dem chromsauren Kali auch mit Hülfe von Schwefelsäure darstellen lässt. Für alle Fälle, wo eine Spur dem Producte anhängender Schwefelsäure nicht

schadet, ist diese Methode der Darstellung, in der von W a r r i n g t o n angegebenen Modification, ohne Frage die bequemste und vortheilhafteste. Man bereitet sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung von zweifach chromsaurem Kali auf die Weise, dass man eine in der Wärme gesättigte Lösung des Salzes bis zum vollständigen Auskrystallisiren des Ueberschusses stehen lässt, giesst von dieser Lösung in einem dünnen Strahle und unter fortwährendem Umrühren 1 Vol. in $1^1/_2$ Vol. englische, bleifreie und stickstoffoxydfreie Schwefelsäure, die sich in einer Porzellanschale befindet, und setzt zum langsamen Erkalten bei Seite. Die Chromsäure schiesst in prächtig carmoisinrothen, oft sehr langen Nadeln an, von denen sich die Mutterlauge leicht abgiessen lässt. Um die Krystalle möglichst von der anhängenden Mutterlauge zu befreien, legt man sie auf poröse gebrannte Thonplatten oder Ziegelsteine und lässt sie darauf, mit einer Glocke bedeckt, bis sie ziemlich trocken erscheinen. Durch Umkrystallisiren aus einer heiss gesättigten Lösung sind sie fast vollkommen rein zu erhalten. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 266. B ö t t g e r, Bd. 47, S. 338.)

Nach T r a u b e kann auf folgende Weise operirt werden. Man erwärmt 1 Thl. zweifach chromsaures Kali mit $3^1/_2$ Thln. Schwefelsäure und $2^1/_2$ Thln. Wasser. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Kalis als zweifach schwefelsaures Kali aus. Zu der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzt man noch 4 Thle. Schwefelsäure hinzu; es fällt Chromsäure in rothen Flocken nieder. Man erwärmt, setzt nach und nach Wasser bis zur Auflösung hinzu und dampft bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Nach dem Erkalten krystallisirt Chromsäure heraus. Die darüber stehende Schwefelsäure kann zur Zersetzung neuer Portionen chromsauren Kalis dienen. (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 167). Um die Säure zu reinigen, schmilzt man sie im Luftbade; es bildet sich aus dem beigemengten chromsauren Kali und der Schwefelsäure unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, einige Zeit stehen gelassen, die Chromsäurelösung von dem Bodensatze abgegossen und eingedampft. — Oder man löst die Säure in Wasser und setzt nach und nach Schwefelsäure hinzu bis die Chromsäure eben gefällt wird; dann dampft man bis zur Krystallhaut ein und lässt erkalten. Die Krystalle werden auf einem Ziegelsteine getrocknet und zuletzt noch aus Wasser umkrystallisirt (a. a. O.).

Nach S c h r ö t t e r wird die Chromsäure aus chromsaurem Bleioxyd durch überschüssige concentrirte Schwefelsäure vollständig abgeschieden und kann so dargestellt werden. Man digerirt nach ihm 1 Thl. des Bleisalzes mit 2 Thln. der Säure, bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden, bei höherer Temperatur kürzere Zeit, verdünnt die Masse dann mit Wasser, wo sich schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet und kocht die decanthirte rothe Flüssigkeit, am besten in einer Retorte, ein, bis anfangendes Stossen die Ausscheidung von Chromsäure anzeigt, wonach man

sie zur Krystallisation hinstellt. Die Krystalle werden, wie beschrieben, getrocknet und weiter gereinigt.

Die Chromsäure bildet entweder eine rothe Masse oder rothe Krystalle. Beim Erwärmen erscheint sie schwarz. Sie zerfliesst in feuchter Luft zu einer braunen Flüssigkeit und löst sich leicht in Wasser zu einer braunen Auflösung, die beim Verdünnen gelb wird und die einen sauren und schrumpfenden Geschmack besitzt. Bei ohngefähr 190° C. schmilzt sie, sie bleibt noch unzersetzt bei 250°; in höherer Temperatur giebt sie Sauerstoff und schwarzes chromsaures Chromoxyd (siehe dies), welches sich bei noch höherer Temperatur in Chromoxyd verwandelt. Durch starkes Erhitzen an der Luft wird sie in Chromoxyd verwandelt.

Die Chromsäure giebt den Sauerstoff mit grosser Leichtigkeit an oxydirbare Körper ab; so wird sie durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, arsenige Säure u. a., so wie durch organische Stoffe, namentlich durch Alkohol, Weinsäure, Zucker, Papier zu Oxyd desoxydirt, weshalb auch ihre Auflösung nicht durch Papier filtrirt werden darf. Beim Einleiten von schwefliger Säure in die Auflösung scheidet sich zuerst braunes chromsaures Chromoxyd aus, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt aber sogleich grünes Oxyd, gemengt mit Schwefel. Die Desoxydation durch Alkohol erfolgt unter Erglühen und Entzündung des Alkohols, wenn man denselben auf die Säure tröpfelt. Die verdünnte Lösung der Säure in Alkohol hält sich einige Zeit unverändert, aber allmälig erfolgt die Desoxydation unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure. Ammoniakgas auf die Säure geleitet, reducirt dieselbe ebenfalls, unter Erglühen, zu prächtig grünem Chromoxyd. Mit Salzsäure giebt sie Chromchlorid, unter Entweichen von Chlor. Man benutzt die kräftig oxydirende Wirkung der Chromsäure zur Darstellung mehrerer Zersetzungsproducte organischer Körper, und wendet dabei zweckmässig das, die reine Säure ersetzende Gemisch von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure an (Darstellung von salicyliger Säure aus Salicin u. s. w.).

Die Salze der Chromsäure besitzen meist eine gelbe oder gelbrothe Farbe; die der Alkalien, das Kalk-, Strontian-, Magnesia-, Manganoxydul- und Kupferoxyd-Salz sind in Wasser löslich; das Baryt-, Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydul-Salz sind unlöslich darin. Der Ausgangspunkt für die Darstellung aller Salze ist das, fabrikmässig aus Chromeisenstein bereitete chromsaure Kali. Die unlöslichen Salze werden aus diesem Salze durch wechselseitige Zersetzung, die übrigen löslichen Salze direct durch Zusammenbringen der Säure und Base dargestellt. Die neutralen Chromsäure-Salze sind diejenigen, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache des Sauerstoffs der Base beträgt; sie sind mit den correspondirenden Schwefelsäure-Salzen genau isomorph.

Die Chromsäure unterscheidet sich von der Schwefelsäure bemerkenswerth dadurch, dass sie äusserst geringe Verwandtschaft zu basischem Wasser hat, so dass sie schon durch Verdampfen aus ihrer Lösung wasserfrei erhalten werden kann, und dass auch nicht einmal ein Chromsäure-

hydrat (chromsaures Wasser) in einer Verbindung bekannt ist, denn sowohl das zweifach als auch das dreifach chromsaure Kali sind wasserfreie Salze. Behandelt man die Chromsäure-Salze, auch die unlöslichen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Weingeist, so wird, wie schon oben gezeigt, die Chromsäure der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt, und Chromchlorid oder Oxyd gebildet. Diese Behandlung wird gewöhnlich bei der Analyse der Chromsäure-Salze ausgeführt.

Das Verhalten der Schwefelsäure zur Chromsäure ist in zweifach verschiedener Hinsicht von Interesse, nämlich in Hinsicht auf die Auflösungsfähigkeit derselben für Chromsäure und in Hinsicht auf die Frage, ob eine Verbindung derselben mit Chromsäure existirt. Concentrirte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur die Chromsäure reichlich zu einer schön dunkelrothen Flüssigkeit. Setzt man zu dieser Lösung nach und nach etwas Wasser, so scheidet sich fast die ganze Menge der Chromsäure aus, aber auf Zusatz einer gewissen Menge von Wasser löst sie sich wieder. Hiernach ist die Chromsäure in einer Schwefelsäure von einer bestimmten Concentration fast unlöslich, während sie in concentrirter und verdünnter Säure leicht löslich ist. Dampft man daher eine Auflösung der Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure ein, so kommt ein Punkt, wo sich die erstere vollständig ausscheidet; so geschieht es bei der Darstellungsmethode der Säure nach Schrötter. Bolley (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 113) hat durch Versuche ermittelt, dass es die Schwefelsäure mit ein wenig mehr als 2 Aeq. Wasser ist, der die Auflösungsfähigkeit für Chromsäure abgeht. Gay-Lussac glaubte früher eine Verbindung der Schwefelsäure mit Chromsäure: CrO_3, SO_3, in rothen Krystallen erhalten zu haben. Fritzsche und Andere zeigten, dass diese Krystalle Chromsäure sind, denen Schwefelsäure mechanisch anhängt. Indess scheint doch eine Verbindung der beiden Säuren existiren zu können. Trägt man nämlich, nach Schrötter (Pogg. Annal. Bd. 59, S. 616), in concentrirte Schwefelsäure nach und nach Chromsäure in bedeutendem Ueberschuss, so nimmt die anfangs rothe Lösung eine gelbbraune Farbe an und nach mehreren Stunden lagert sich ein gelbbraunes Sediment ab, während die Flüssigkeit nur noch eine unbedeutende Menge von Chromsäure zurückhält. Dies Sediment ist in kalter Schwefelsäure nicht weiter löslich; durch Wasser wird es unter Ausscheidung von rother Chromsäure zersetzt. Die Analyse gab Resultate, welche annähernd der Formel: $CrO_3, 3\,SO_3$ entsprachen. Bolley (a. a. O.) erhielt auf ähnliche Weise eine ähnliche Verbindung und fand für dieselbe die Formel: $SO_3, HO + CrO_3$.

Erhitzt man Chromsäure mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Sauerstoffgas und es bleibt schwefelsaures Chromoxyd.

Chromsuperoxyd und chromsaures Chromoxyd; braunes Chromoxyd. — Wenn man eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit der Lösung eines neutralen Chromoxydsalzes vermischt, so entsteht ein brauner Niederschlag. Aehnliche braune wasserhaltige Verbin-

dungen treten auf: bei unvollständiger Desoxydation der Chromsäure (oder der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von zweifach chromsaurem Kali) durch Weingeist, schweflige Säure, Stickstoffoxyd, Eisenvitriol; bei Digestion von Chromoxydhydrat mit nicht überschüssiger Chromsäurelösung; beim Kochen der Lösung von chromsaurem Ammon. Erhitzt man Chromsäure vorsichtig, so verwandelt sie sich unter Ausgabe von Sauerstoff in eine braune, fast schwarze Verbindung, und Chromoxyd verwandelt sich unter Absorption von Sauerstoff in eine solche, wenn man es anhaltend in der Nähe von 200° erhitzt. Auch durch vorsichtiges Zersetzen des salpetersauren Chromoxyds resultirt ein brauner Rückstand.

Alle diese braunen Verbindungen geben beim Erhitzen erst Wasser, wenn sie wasserhaltig sind, dann, in höherer Temperatur, Sauerstoffgas, und hinterlassen grünes Chromoxyd. Alkalien entziehen ihnen leicht Chromsäure. Säuren lösen sie in der Kälte mit brauner Farbe; aus der Lösung werden sie durch Ammoniak unverändert gefällt. Mit kochender Salzsäure geben sie Chlor.

Man erkennt, dass sich diese Verbindungen hiernach wie chromsaures Chromoxyd verhalten. Das basische chromsaure Chromoxyd: Cr_2O_3, CrO_3, enthält Chrom und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie ein dem Mangansuperoxyd entsprechendes Chromsuperoxyd enthalten würde, denn Cr_3O_6 ist $3\,CrO_2$. Krüger fand, dass die beim Erhitzen des Chromoxydhydrats bei 200° entstehende Verbindung — welche sich in höherer Temperatur unter Erglimmen in Chromoxyd verwandelt — diese Zusammensetzung hat, und er glaubt sie in der That für Superoxyd nehmen zu müssen, weil sie, mit Kochsalz gemengt, beim Erwärmen mit Schwefelsäure nur Chlorgas giebt, ohne eine Spur von chromsaurem Chromsuperchlorid, welches letztere bei der gleichen Behandlung der Chromsäure-Salze auftritt. Auch der braune Niederschlag, welchen Krüger durch Ammoniak aus einer mit zweifach chromsaurem Kali vermischten Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd erhielt, gab bei gleicher Behandlung mit Kochsalz und Schwefelsäure nur Chlorgas und wäre demnach das Hydrat des Superoxyds.

Die durch vorsichtiges Erhitzen der Chromsäure erhaltene schwarze Verbindung fand Traube nach der Formel: $Cr_2O_3, 3\,CrO_3$ zusammengesetzt, nach welcher sie neutrales chromsaures Chromoxyd ist. Sie wird, nach ihm, durch Wasser nicht zersetzt, sondern geht beim Kochen mit Wasser allmälig in Lösung, indem sie sich in eine lösliche Modification verwandelt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 106). Berzelius giebt an, dass beim Eintröpfeln einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali in eine neutrale Chromoxydsalz-Lösung zuerst ein gelber Niederschlag entstehe, welcher neutrales chromsaures Chromoxyd sei, dass derselbe aber durch einen grösseren Zusatz von chromsaurem Kali braun werde, indem ihm dies Salz Chromsäure entziehe.

Den braunen, beim Vermischen einer Chromalaun-Lösung mit einer

Lösung von neutralem chromsaurem Kali entstehenden Niederschlag fand Rammelsberg, nach dem Trocknen bei 100°, der Formel: $3\,Cr_2O_3$, $2\,CrO_3 + 9$ aq. entsprechend. Er war unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Salzsäure mit gelbgrüner Farbe, in Salpetersäure mit brauner Farbe, ebenso in kochender verdünnter Schwefelsäure. Mit Kali gekocht, gab er chromsaures Kali und Chromoxyd-Kali; Ammoniak wirkte nicht darauf (Pogg. Annal. Bd. 68, S. 274). Von gleicher Zusammensetzung fand Traube einen braunen Niederschlag, der sich aus einer verdünnten, reichlich mit Weingeist vermischten Chromsäurelösung beim Erwärmen abgeschieden hatte (a. a. O. Seite 109).

Digerirt man Chromoxydhydrat mit überschüssiger Lösung von Chromsäure, so resultirt eine braune Flüssigkeit, welche beim Verdampfen, nach Maus, eine harzartige Masse hinterlässt, die auf 1 Aeq. Oxyd 4 Aeq. Säure enthält.

Ueberchromsäure: Cr_2O_7 (?), Giesst man, nach Barreswill, oxydirtes Wasser, welches das 10 bis 15fache Volum Sauerstoffgas enthält, in Chromsäurelösung, so wird diese sogleich tief indigblau, doch verschwindet die Färbung schnell unter Sauerstoffentwickelung. Diese Färbung rührt wahrscheinlich von der Bildung von Ueberchromsäure her. Die Säure konnte nicht isolirt werden. Die Lösung in Aether, ebenfalls intensiv blau, ist merkwürdigerweise die beständigste. Man erhält sie, wenn man Bariumsuperoxyd in Salzsäure trägt, die Lösung mit einer Schicht Aether übergiesst, nach und nach eine Lösung von saurem chromsauren Kali zusetzt und umschüttelt. Der Aether färbt sich und nimmt die Ueberchromsäure auf. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt sich Sauerstoff und Chromsäure bleibt zurück. Basen erhöhen im Allgemeinen die Zersetzbarkeit, Ammoniak und Pflanzenalkalien können jedoch, in Aether gelöst, in Verbindung mit der Säure bestehen. Das beständigste Salz ist das in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Chininsalz, welches man ohne Zersetzung trocknen kann. Das Verhalten dieser Säure ist so auffallend, dass sie jedenfalls eine genauere Untersuchung verdient. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 41, S. 393.)

Verbindung mit Stickstoff.

Stickstoffchrom. Chromchlorid verwandelt sich, nach Schrötter, beim Erhitzen in einem Strome Ammoniakgas in einer Glasröhre, unter Entweichen von Salmiak, Wasserstoffgas und überschüssigem Ammoniakgas in Stickstoff-Chrom. Das Product muss wiederholt zerrieben und mit Ammoniakgas behandelt werden, um die Umwandlung möglichst vollständig zu machen. Es ist ein braunes Pulver, das sich in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre bis zum Glühen erhitzen lässt, ohne Zersetzung zu erleiden, aber in einer sauerstoffgashaltigen Atmosphäre schon bei 136 bis 200°, unter schwacher Verpuffung, mit rother Feuererscheinung zu Chromoxyd verbrennt, indem Stickstoffgas und ein wenig salpetriger

Dampf auftreten. Schrötter bekam im Mittel 76,3 Proc. Chromoxyd als Rückstand, was, nach L. Gmelin, zu der Formel Cr_3N_2 führt, während Schrötter, in Folge eines Rechnungsfehlers, daraus die Formel Cr_2N_5 abgeleitet hat.

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Chromsulfuret: Cr_2S_3. In 100: Chrom 52,26, Schwefel 47,74. Dies dem Oxyde entsprechende Sulfuret ist die einzige genau bekannte Schwefelverbindung des Chroms. Sie wird erhalten, wenn man getrocknetes Schwefelwasserstoffgas über weissglühendes Chromoxyd (Harten), über glühendes Chromchlorid (Liebig), über schwefelsaures Chromoxyd (Traube) und über Chromsäure (Harten) leitet. Im letzteren Falle entsteht sie unter heftigem Erglühen und Entweichen von Schwefel und Wasser. Sie resultirt ferner, wenn man Chromoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf zum Weissglühen erhitzt (H. Rose), wenn man Chromoxydhydrat bei Ausschluss der Luft mit Schwefel erhitzt oder Chromoxyd mit Kaliumsupersulfuret (oder mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel) bei sehr hoher Temperatur zusammenschmilzt und die Schmelze auslaugt (Berzelius). Das, nach Peligot, mittelst Kalium reducirte Chrom verbindet sich unter Feuererscheinung direct mit Schwefel zu diesem Sulfuret.

Je nach der Methode der Darstellung ist das Sulfuret entweder schwarz pulverig, oder krystallinisch glänzend oder eisengrau geschmolzen. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Entwickelung von schwefliger Säure zu grünem Oxyd. Von Salpetersäure und Salpetersalzsäure wird es oxydirt und gelöst; Alkalien und Alkalimetallsulfurete wirken nicht darauf. In Chlorgas erhitzt, giebt es Chlorschwefel und Chromchlorid (Harten), und mit Salpeter geschmolzen, liefert es chromsaures und schwefelsaures Kali. Mit den Sulfiden bildet es Sulfosalze, es ist also eine Sulfo-Base.

Auf nassem Wege lassen sich Schwefel und Chrom nicht zu diesem Sulfurete vereinigen. Der Niederschlag, welchen Schwefelammonium in den Lösungen der Chromoxydsalze hervorbringt, ist Chromoxydhydrat.

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Chromoxyd: $Cr_2O_3, 3\,SO_3$, in trocknem Wasserstoffgas erhielt Kopp unter Entweichen von Wasser, schwefliger Säure und Schwefel, ein schwärzlich braunes, sehr pyrophorisches Schwefelchrom, das bei Verbrennung fast das gleiche Gewicht Oxyd hinterliess und also der Formel: Cr_4S_3 entsprach. Nach Traube wird aber auf diesem Wege ein Gemenge von Oxyd und Sulfuret erhalten (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 103).

Berzelius fand, dass Alkalimetallsulfurete aus der Lösung des Chromchlorürs: $Cr\,Cl$, ein schwarzes Sulfuret, also wahrscheinlich: CrS fällen.

Phosphorchrom. Phosphorsaures Chromoxyd verwandelt sich im

Kohlentiegel in heftigem Gebläsefeuer in eine zusammengesinterte graue Masse von Phosphorchrom, welches die Elektricität leitet und durch die Hartnäckigkeit ausgezeichnet ist, mit der es den Auflösungsmitteln Widerstand leistet. Nur ein Gemenge von Kalihydrat und Salpeter wirkt gehörig aufschliessend darauf. Wenn man, nach H. Rose, über erhitztes Chromchlorid Phosphorwasserstoffgas leitet, so bildet sich ein Phosphorchrom von der Formel: Cr_2P (Cr_2Cl_3 und H_3P geben Cr_2P und 3 HCl). Es ist schwarz, hat die Form des angewandten Chlorids und verhält sich eben so indifferent gegen die Auflösungsmittel.

Verbindungen mit den Halogenen.

Chromchlorür. Formel: CrCl. Aequivalent: 61,74 oder 771,7. In 100: Chrom 42,57, Chlor 57,43.

Moberg behandelte im Jahre 1842 zuerst das violette sublimirte Chromchlorid bei Glühhitze mit Wasserstoff. Er fand, dass dasselbe die Farbe verlor und dass Chlorwasserstoffgas entwich, dass also eine Dechlorisation erfolgte. Das Gewicht des zurückgebliebenen weissen Körpers schwankte zwischen 74,7 und 75,6 Proc. vom Gewichte des Chlorids, während es 77,7 Proc. hätte betragen müssen, wenn derselbe reines Chromchlorür: CrCl gewesen wäre. An der Luft zog er schnell Feuchtigkeit an und wurde grün; in Wasser löste er sich unter starker Erhitzung und Entwickelung von Wasserstoffgas, mit Zurücklassung von 7,5 Proc. eines grünen Pulvers. Die wässerige Lösung enthielt Chrom und Chlor in dem Verhältnisse, wie sie das Chlorür: CrCl, fordert (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 175).

Im Jahre 1844 wurde Peligot durch das Auftreten weisser Krystalle, das er bei der Bereitung des rothen sublimirten Chromchlorids wahrgenommen hatte, zur weitern Verfolgung der Versuche Moberg's veranlasst und es gelang ihm, die Umstände zu ermitteln, unter denen durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf das Chlorid das reine Chlorür erhalten werden kann. Das zu benutzende Wasserstoffgas muss von Sauerstoff völlig frei und völlig trocken sein; man leitet es deshalb zuerst durch eine Lösung von Zinnchlorür in Kali, dann durch concentrirte Schwefelsäure, hierauf über rothglühendes Kupfer und dann nochmals über Chlorcalcium und Schwefelsäure. Die Dechlorisation erfolgt, wie Berzelius beobachtet hat, in einer Kugelröhre bei anfangender Glühhitze, sie schreitet aber sehr langsam fort; man darf indess nicht versuchen, sie durch höhere Temperatur zu beschleunigen, weil sonst theilweise Reduction zu Metall stattfindet. Daher der grössere Gewichtsverlust bei Moberg's Versuchen, wie es später Moberg selbst erkannt hat (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44, S. 322).

Wenn man vorsichtig operirt hat, so bleibt das weisse Chromchlorür in der Form der Krystallschuppen des violetten Chlorids oder als eine weisse gefilzte Masse zurück. Es löst sich unter starker Erhitzung in

Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, die mit der grössten Begierde Sauerstoff absorbirt und sich deshalb sehr schnell grün färbt. Indem Peligot die Menge von Sauerstoffgas bestimmte, welche hierbei aufgenommen wird, fand er, dass die Verbindung: Cr_2Cl_2O, das ist: $2 Cr_2Cl_3 + Cr_2O_3$, also ein Oxychlorid entsteht.

Die blaue Lösung des Chromchlorürs giebt, wenn sie vor Zutritt der Luft geschützt wird, die folgenden Reactionen:

Kali und Natron fällen daraus einen braungelben oder braunen Niederschlag von Oxydulhydrat oder Oxyduloxydhydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas (Seite 89).

Ammoniakflüssigkeit bringt darin, nach Moberg, einen himmelblauen Niederschlag hervor, wahrscheinlich basisches Salz, der an der Luft grün wird; nach Peligot einen weisslich grünen Niederschlag. Ein Gemenge von Ammoniakflüssigkeit und Salmiak giebt eine blaue Flüssigkeit, die durch Oxydation bald roth wird.

Schwefelkalium fällt schwarzes Schwefelchrom.

Cyankalium erzeugt einen weissen, im Uebermaass unlöslichen Niederschlag; Blutlaugensalz einen hellgrünen Niederschlag.

Mit schwefligsaurem Kali vermischt, giebt die Lösung einen ziegelrothen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron bringt einen starken, prächtig blauen Niederschlag hervor.

Borax erzeugt einen hellblauen Niederschlag.

Kohlensaures Natron fällt bald schweres gelbes Pulver, bald einen blaugrünen Niederschlag.

Oxalsaures Kali bringt einen graulich-blaugrünen Niederschlag hervor.

Vermischt man die Chlorürlösung mit einer warmen Lösung von essigsaurem Natron, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten rothe, glänzende, durchsichtige Krystalle, schiefe rhombische Prismen, von essigsaurem Chromoxydul abscheiden, die in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche aufbewahrt werden müssen, da sie sich an der Luft äusserst schnell zersetzen. Sie sind nach der Formel: $CrO, AcO_3 + HO$ zusammengesetzt (Peligot, Moberg).

Bernsteinsaures Natron fällt aus der Chlorürlösung einen scharlachrothen, benzoësaures Natron einen graurothen Niederschlag.

Die blaue Lösung des Chromchlorürs gehört zu den allerkräftigsten Reductionsmitteln. Aus einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali fällt sie braunes chromsaures Chromoxyd (Superoxyd), das im Ueberschusse zu einer grünen, nur Oxyd enthaltenden Flüssigkeit löslich ist. Aus Quecksilberchlorid fällt sie Quecksilberchlorür, aus Kupferoxydsalzen erst weisses Kupferchlorür, dann rothes Kupferoxydul, aus Zinnchlorür metallisches Zinn; Wolframsäure verwandelt sie in blaues Oxyd.

Loewel hat gefunden, dass das grüne Chromchlorid durch metallisches Zink in Chlorür verwandelt wird und dass man auf diese Weise

Chromchlorürlösungen darstellen kann, allerdings zinkhaltige. Bringt man nämlich eine Lösung von möglichst neutralem krystallisirtem Chromchlorid. ($Cr_2Cl_3 + 12HO$) in 3 bis 5 Thln. Wasser in eine Flasche, welche mit Zinkkörnern fast gefüllt ist, so tritt Wasserstoffentwickelung ein, die nach einigen Stunden nachlässt; die undurchsichtige grüne Lösung wird bläulichgrün, endlich durchsichtig schön blau, während sich grüne gelatinöse Flocken ausscheiden. Die Entwickelung von Wasserstoff rührt von einer Zersetzung des Wassers her, dessen Sauerstoff einen Theil Zink oxydirt; das entstandene Zinkoxyd deplacirt einen Theil Chromoxyd, daher die Ausscheidung von Oxydhydrat.

Lässt man die Flüssigkeit, nachdem sie die rein blaue Farbe angenommen hat, noch lange über dem Zinke stehen, so dauert eine langsame Wasserstoffentwickelung fort, es scheidet sich ein hellgraues Pulver aus und nach 4 — 6 Monaten ist sie vollständig entfärbt. Dies Pulver ist das Hydrat eines Oxychlorürs.

Auf gleiche Weise wie das Chromchlorid durch Zink zu Chromchlorür dechlorisirt wird, wird auch das Chromoxyd des Chromalauns durch Zink zu Chromoxydul desoxydirt und resultirt eine Chromoxydulsalzlösung. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62. S. 11.)

Chromchlorid. Formel: Cr_2Cl_3. Aequivalent: 158,94 oder 1986,7. In 100: Chrom 33,17, Chlor 66,83.

Um dies interessante Chlorid zu erhalten, giebt man ein trocknes inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in eine starke weite Glasröhre, legt diese in einen Liebig'schen Verbrennungsofen, verbindet sie mit einem Apparate, welcher durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas liefert, und erhitzt die Stelle, wo das Gemenge liegt, sobald die Röhre mit Chlorgas gefüllt ist, zum starken Glühen. Das Chlorid sublimirt dicht hinter dieser Stelle (Wöhler). Auch durch Erhitzen von Schwefelchrom in Chlorgas kann man es erhalten (Berzelius, Fellenberg).

So bereitet, stellt das Chromchlorid prächtig violette Blättchen dar, die sich wie Talk und Musivgold auf die Haut einreiben lassen. Es ist gewiss einer der schönsten Körper, den die Chemie aufzuweisen hat. In Wasser löst es sich anfangs so gut wie nicht auf; nur wenn es, fein zerrieben, längere Zeit, besonders bei hoher Temperatur, mit Wasser in Berührung bleibt, geht es aus dem unlöslichen Zustande in den löslichen über und entsteht allmälig eine grüne Lösung. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es nicht oder wirkt doch eben so langsam wie Wasser darauf (H. Rose, Pelouze). Eben so wenig wirken andere Säuren und selbst Königswasser darauf. Alkalien zersetzen es nur sehr schwierig. Mit einem Gemenge aus kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, liefert es Chlornatrium oder Chlorkalium und chromsaures Alkali. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in grünes Chromoxyd. Beim Glühen in Ammoniakgas wird Stickstoffchrom (Seite 105), beim Glühen in Schwefelwasserstoffgas Schwefelchrom (Seite 106), beim Glü-

hen in Phosphorwasserstoffgas Phosphorchrom (Seite 107) erhalten. Durch Wasserstoffgas wird es zu Chlorür dechlorisirt (S. 107).

Sehr bemerkenswerth ist die zuerst von Peligot beobachtete Wirkung, welche das Chromchlorür auf dies Chlorid ausübt. So unzugänglich nämlich das Chlorid dem Wasser und den Säuren ist, so leicht wird es von einer, selbst höchst verdünnten Lösung des Chlorürs aufgenommen. Nach Peligot braucht Wasser nur $^1/_{10000}$, ja ein $^1/_{40000}$ des Chlorürs zu enthalten, um sogleich die Auflösung einzuleiten (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 150).

Peligot, Berzelius und Andere halten diese Wirkung des Chlorürs für die Wirkung der katalytischen Kraft, weil sie auf verhältnissmässig grosse Quantitäten des indifferenten Chlorids ausgeübt wird. Durch den katalytischen Einfluss des Chlorürs geht nach ihnen hierbei das Chromchlorid aus der unlöslichen, indifferenten Modification in eine lösliche Modification über. Die Wärmeentwickelung, von welcher die Auflösung begleitet ist, schreibt Berzelius der Vereinigung des auflöslich gemachten Chlorids mit Wasser zu.

Loewel sucht die Wirkung des Chlorürs auf eine chemische Weise zu erklären. Es ist oben Seite 108 gesagt worden, dass die Auflösung des Chlorürs mit grosser Begierde Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, dass sie z. B. aus Sublimatlösung Calomel fällt. Loewel meint nun, dass das Chlorür beim Zusammentreffen mit dem Chlorid diesem 1 Aeq. Chlor entziehe und, unter Zersetzung von 3 Aeq. Wasser, sich in wasserhaltiges salzsaures Chromoxyd: Cr_2O_3, 3 H Cl verwandele. Das Chlorid, durch den Verlust von 1 Aeq. Chlor nun selbst in Chlorür verwandelt, wirke wiederum auf Chlorid u. s. f. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37, S. 150). Zu Gunsten dieser Ansicht führt Pelouze an, dass in der That auch andere Körper, welche begierig Chlor aufnehmen, so namentlich Zinnchlorür, eben so wie das Chromchlorür, das Chromchlorid in Lösung führen (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 160). 5 Milligrammen Zinnchlorür reichen hin, um 1 Grm. des Chlorids bei Siedhitze in kurzer Zeit zu lösen; Kupferchlorür, Eisenchlorür und selbst unterschwefligsaures Natron wirken auf gleiche Weise, aber minder energisch, und Moberg fand, dass sich das Chlorid auch leicht in säurehaltigem Wasser löst, wenn zugleich ein Stück Zink in dasselbe gebracht wird (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44, S. 325).

Barreswill, welcher fand, dass schwefelsaures Eisenoxydul auf das indifferente schwefelsaure Eisenoxyd eben so wirkt, wie das Chromchlorür auf das Chromchlorid wirkt, erklärt die Wirkung, wie Seite 758 (Bd. II, 2) mitgetheilt, durch die vorübergehende Bildung eines auflöslichen Doppelsalzes. Das violette Chromchlorid verbindet sich, nach ihm, mit dem Chromchlorür zu einem Doppelsalze der violetten Modification, und diese Verbindung zerfällt sogleich wieder in Chlorid der grünen Modification, welches kein entsprechendes Doppelsalz bildet, und in Chlorür, das nun wieder auf einen andern Theil des violetten Chlorids wirkt u. s. w.

Die grüne heiss bereitete Auflösung des Chromoxyds in Salzsäure enthält die den grünen Chromoxydsalzen entsprechende Modification des Chromchlorids, eben so die durch Einwirkung von Salzsäure und Weingeist auf chromsaures Bleioxyd oder chromsaures Silberoxyd entstehende grüne Auflösung. Verdampft man diese Auflösung, so bleibt zuerst eine grüne Masse von wasserhaltigem Chlorid, bei stärkerem Erhitzen an der Luft verwandelt sich diese unter Entweichen von Salzsäure in röthliches oder lilafarbenes lösliches, ja selbst zerfliessliches Oxychlorid, bei noch stärkerem Erhitzen in ein unlösliches Oxychlorid, und beim Glühen endlich bleibt grünes Chromoxyd zurück. Wird das wasserhaltige Chlorid in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffgases oder Chlorgases unterhalb 250° C. erhitzt, so bleibt pfirsichblüthrothes Chlorid in zarten weichen Blättchen, die aber nicht unlöslich in Wasser, sondern leicht löslich sind, ja sogar an der Luft zu einer grünen Flüssigkeit zerfliessen. Wird aber die Temperatur bis zur Glühhitze gesteigert, so beginnt das Chlorid zu sublimiren und wird dabei in die unlösliche Modification umgewandelt.

Wir verdanken Moberg (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 175), Loewel (Pharm. Centralblatt 1845. S. 584 und Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37, S. 38) und Peligot (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37, S. 475 und Pharm. Centralblatt 1845. S. 593) Untersuchungen über das wasserhaltige Chromchlorid und über die Oxychloride oder basischen Chloride des Chroms.

Eine bei 100° in einem Strome trockner Luft eingedampfte Lösung des Chlorids gab Moberg eine grüne Masse, welche der Formel: $Cr_2Cl_3 + 9HO$ entsprach. Peligot erhielt von der aus dem violetten Chlorid mit Hülfe von Chlorür bereiteten, oder aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Weingeist dargestellten grünen Lösung beim Eindampfen in trockner Luft grüne Krystalle, auf welche die Formel: $Cr_2Cl_3 + 12HO$ passte, welches Moberg später bestätigt hat (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44, S. 326).

Die bei 120° eingedampfte Lösung lieferte Moberg eine röthliche aufgeblähte Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser einen rothen Rückstand liess, der sich aber in der Wärme ebenfalls schnell löste. Die Analyse dieser Masse ergab die Formel: $4Cr_2Cl_3 + Cr_2O_3 + 24HO$, sie war also viertel basisches Chlorid. Wurde die trockne Masse auf 150° erhitzt, so blähte sie sich noch mehr auf, fiel aber beim Umrühren zu einem röthlich grauen Pulver zusammen, das ebenfalls zerfliesslich war und der Formel $2Cr_2Cl_3 + Cr_2O_3 + 8HO$ *) entsprach, also ein halb basisches Chromchlorid (Oxychlorid: Cr_2Cl_2O) darstellt. Durch Kochen einer Auflösung von Chromoxydhydrat in Salzsäure mit überschüssigem Chromoxydhydrat konnte Moberg dies, dem löslichen

*) A. a. O. sind 9 Aeq. Wasser aufgeführt. Berzelius hat 8 Aeq., und diese Zahl findet sich, nach ihm, überall.

basisch schwefelsauren Chromoxyde: Cr_2O_3, $2SO_3$ entsprechende basische Chlorid nicht erhalten (vergleiche unten). Bei noch stärkerem Erhitzen nahm dies basische Chlorid eine dunkle Farbe an, und bis nahe zum Glühen erhitzt, löste sich der Rückstand nur noch theilweis in Wasser. Was ungelöst blieb, glich dem wasserfreien schwefelsauren Chromoxyd, erschien nämlich beim Tageslicht grauroth, bei Lampenlicht grün und war zweifach basisches Chlorid: $Cr_2Cl_3 + 2Cr_2O_3$ (Oxychlorid: Cr_2O_2Cl).

Loewel fand ebenfalls, dass das wasserhaltige Chromchlorid (nach ihm salzsaures Chromoxyd: $Cr_2O_3 + 3HCl$) bei 150 bis 260° 1 Aeq. Salzsäure ausgiebt und dass also halb basisches Chlorid, nach ihm $Cr_2O_3 + 2HCl$ (wasserhaltig: $3Cr_2O_3 + 6HCl + 2HO$) zurückbleibt, und auch Peligot bestätigt dies.

Durch Zugeben von Baryt zu einer Auflösung vom Chromchlorid, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Schütteln nicht wieder löste, Abdampfen der grünen Flüssigkeit und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist, welcher Chlorbarium ungelöst liess, erhielt Peligot eine Oxychloridlösung, die beim Verdunsten eine zerfliessliche harzige Substanz gab, welche nach dem Austrocknen bei 120° sich schwerlöslich in Wasser zeigte. Die Analyse führte zu der Formel: $Cr_2Cl_3 + 2Cr_2O_3 + 9HO$, die wasserhaltiges zweifach basisches Chlorid bezeichnet. Dasselbe Oxychlorid soll, nach ihm, durch lange fortgesetztes Behandeln der Chloridlösung mit überschüssigem Oxydhydrat in erhöhter Temperatur erhalten werden. Die Lösung gab es, im Vacuo verdampft, als eine zerfliessliche Masse mit 5 Aeq. Wasser. Auch durch längeres Kochen von verdünnter Salzsäure mit Chromoxydhydrat soll dasselbe entstehen, während bei lange fortgesetzter kalter Digestion sich muthmasslich: $2Cr_2Cl_3 + Cr_2O_3$, also das halb basische Chlorid, bilden soll, das, wie oben gesagt, von Moberg auf diesem Wege nicht dargestellt werden konnte.

Für die Analyse der im Vorstehenden besprochenen Verbindungen ist der Umstand von Wichtigkeit, dass aus den grünen Auflösungen des Chromchlorids das Chlor in der Kälte nicht vollständig durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Peligot, welcher dies zuerst beobachtete, fand, dass aus der Lösung des neutralen Chlorids genau ⅔ des Chlorgehalts durch das Silbersalz als Chlorsilber abgeschieden wird. Die von dem Chlorsilber abfiltrirte, noch Chlor und Silber enthaltende Flüssigkeit trübt sich aber beim Stehen allmälig durch fernere Ausscheidung von Chlorsilber, und durch Kochen wird sie sogleich auf diese Weise vollständig zersetzt.

Aus diesem Verhalten des Chromchlorids gegen Silberlösung nimmt Peligot Veranlassung, die Ansicht auszusprechen, dass sich wahrscheinlich das Chlorid nicht unverändert in Wasser löse, sondern dass in der Lösung die Verbindung: $2HCl, Cr_2ClO_2 + 10HO$ enthalten sei, also ein salzsaures Oxychlorid, aus welchem durch Silber nur der Chlorgehalt

der Salzsäure gefällt werde. Das durch Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids bei 100° resultirende halbbasische Chlorid entsteht nach ihm einfach durch Weggehen von 1 Aeq. HCl, und ist $HCl, Cr_2ClO_2 + HO$; das mittelst Baryt erhaltene, oben erwähnte basische Chlorid erhält die Formel: $Cr_2O_2Cl, 3HO$, das durch kalte Digestion der Chloridlösung mit Oxydhydrat entstehende basische Chlorid endlich ist: $HCl, Cr_2O_2Cl + aq$.

Man hat indess nicht nöthig, zu einer so gesuchten Erklärung der fraglichen Erscheinung Zuflucht zu nehmen, sie hängt, wie Berzelius bemerkt, mit der Neigung der Chromoxydsalze, lösliche Doppelsalze zu bilden, zusammen, und steht keineswegs isolirt da. Aus einer Lösung des oxalsauren Chromoxyds fällen z. B. Kalksalze die Säure ebenfalls nicht vollständig. Cr_2Cl_3 und $3(AgO, NO_5)$ können geben $2AgCl$ und $Cr_2O_3, 3NO_5 + AgCl$ *).

Eine den rothen oder violetten Lösungen der Chromoxydsalze entsprechende rothe Lösung des Chromchlorids lässt sich direct, durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure, nur schwierig darstellen (Seite 93). Sie wird aber, nach Loewel, sehr leicht erhalten durch wechselseitige Zersetzung der Auflösung von violettem Schwefelsäure-Salz und Chlorbarium. Aus dieser violetten Lösung schlägt salpetersaures Silberoxyd das Chlor vollständig nieder, so dass die vom Chlorsilber abgegangene violette Flüssigkeit nur salpetersaures Chromoxyd und das überschüssige Silbersalz enthält. Wenn man aber die violette Lösung einige Zeit kocht, um sie in die grüne Modification umzuändern, so fällt das Silbersalz nach dem Erkalten das Chlor nur theilweis, und die vom Chlorsilber abfiltrirte grüne Flüssigkeit trübt sich beim Kochen durch erneuerte Ausscheidung von Chlorsilber (siehe auch schwefelsaures Chromoxyd).

Das Chromchlorid bildet mit den alkalischen Chlorüren Doppelchloride, die indess nur wenig gekannt sind. Man erhält dieselben, wenn man zweifach chromsaures Kali, Natron oder Ammon, mit überschüssiger Salzsäure und Alkohol behandelt und die Lösung im Wasserbade verdunstet, bis der Rückstand violett geworden. Dieser ist dann die Verbindung: RCl, Cr_2Cl_3. Mit wenig Wasser übergossen, löst er sich mit gelbrother Farbe, welche aber in wenigen Minuten in die grüne Farbe übergeht. Die Doppelchloride gehören also der violetten Modification der Chromoxydsalze an, zersetzen sich aber in Wasser sogleich in Chloralkalimetall und Chromchlorid der grünen Modification, welches kein ähnliches Doppelsalz bildet. Uebergiesst man die trocknen

*) Berzelius (Jahresbericht Bd. 26, S. 266) giebt an, dass das salpetersaure Silberoxyd von den 3 Aeq. Chromchlorid 2 Aeq. zersetze, und dass das dritte mit dem Chlorsilber die lösliche Verbindung $AgCl, Cr_2Cl_3$ bilde, die nicht zersetzt werde. Dies scheint mir ein Irrthum zu sein, denn wo kommt das Chlor des in Lösung bleibenden Chlorsilbers her?

Doppelchloride mit Alkohol, so löst dieser grünes Chromchlorid und scheidet ein rothes Salzmehl ab, das der Formel: $3\,RCl, Cr_2Cl_3$ entspricht (Berzelius).

Chromsuperchlorür und Chromsuperchlorid. Die Auflösung des braunen Chromoxyds, des Superoxyds: CrO_2, oder chromsauren Chromoxyds: Cr_2O_3, CrO_3 (Seite 103) in kalter Salzsäure kann als eine Superchlorürlösung angesehen werden. Sie giebt beim Erwärmen Chlor und hinterlässt grüne Chloridlösung. — Wenn man Chromsäure in Salzsäure einträgt, oder chromsaures Bleioxyd durch kalte verdünnte Salzsäure zersetzt, so entsteht eine braune Flüssigkeit, die als eine Lösung des Superchlorids: $CrCl_3$, gelten kann. Sie wirkt sehr oxydirend und giebt schon bei gelinder Erwärmung Chlor aus mit Zurücklassung von Chlorid.

Chromsaures Chromsuperchlorid. Chrom-Biaci-Chlorid (Berzelius) oder Chrom-Biaci-Superchlorid. Formel: $CrCl_3 + 2\,CrO_3$. Auch wohl Chlorchromsäure: $CrClO_2$.

Diese interessante Verbindung wurde früher für das Chromsuperchlorid gehalten. H. Rose zeigte ihre wahre Zusammensetzung. Zur Darstellung derselben schmilzt man 10 Thle. Kochsalz mit 17 Thln. neutralem (Wöhler) oder 12 Thln. zweifach (Thomson) chromsaurem Kali zusammen, bringt die geschmolzene, in grössere Stücke zerschlagene Masse in eine tubulirte Retorte und übergiesst sie darin mit 30 Thln. rauchendem Vitriolöl, nachdem man eine stark abzukühlende Vorlage vorgelegt hat. Unter stürmischer Reaction und heftiger Erhitzung geht das Acichlorid über und condensirt sich in der Vorlage.

Es ist eine prächtig blutrothe dünnflüssige Flüssigkeit von 1,71 specif. Gewicht; siedet bei 118° C. und verwandelt sich in gelbrothen Dampf von 5,48 specif. Gewicht. Leitet man den Dampf durch eine glühende Röhre, so setzt sich daraus krystallisirtes Chromoxyd ab (Seite 91). In Wasser getröpfelt, hält sie sich einige Augenblicke unverändert, bald aber erfolgt heftige Einwirkung und Erhitzung und es bilden sich Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure. Sie wirkt mit der grössten Heftigkeit auf alle Körper, die sich mit Sauerstoff und Chlor verbinden können, indem sie äusserst leicht die Hälfte des Chlors und Sauerstoffs abgiebt. So verpufft sie mit Phosphor, entzündet Schwefel, Alkohol, Terpentinöl, zersetzt unter Feuererscheinung Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas. Mit Chlorgas bildet sie eine feste braune Masse und auch Jod löst sie unverändert auf.

Chrombromid: Cr_2Br_3. — Eine grüne Lösung des Salzes wird durch Behandeln von chromsaurem Silberoxyd mit Bromwasserstoffsäure und Weingeist (Berzelius) oder durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure erhalten. Diese Lösung giebt grüne Krystalle und verhält sich im Allgemeinen wie die Chloridlösung, nur dass sie beim Eindampfen noch leichter als diese, unter Bildung basischer Bromide, zersetzt wird. Ein dem Aci-Chlorid entsprechendes Aci-Bromid giebt es

nach H. Rose nicht, wodurch sich die Bromide von den Chloriden unterscheiden lassen, und wodurch man jede Spur von Chlorid in einem Bromid erkennen kann.

Chromjodid: $Cr_2 J_3$. Die Auflösung des Salzes lässt sich wie die des Bromids darstellen. Sie giebt beim Verdampfen einen glasigen grünen Rückstand, der nicht von kaltem, wohl aber von warmem Wasser gelöst wird, ohne dass sich aber beim Erkalten dieser Lösung etwas abscheidet (Berlin). H. Rose konnte kein Aci-Jodid erhalten, während Giraud angiebt, durch Destillation von chromsaurem Kali und Jodkalium mit Vitriolöl, granatrothe Dämpfe erhalten zu haben, die sich zu einer rothen Flüssigkeit verdichteten.

Chromfluorid: $Cr_2 Fl_3$. — Chromoxydhydrat löst sich in wässeriger Flusssäure. Die Lösung giebt beim Verdampfen eine grüne krystallinische Salzmasse. Mit den alkalischen Chlorüren bildet es grüne, pulverförmige, sehr schwer lösliche Doppelsalze (Berzelius).

Chromsuperfluorür. Das braune Chromoxydhydrat giebt mit wässeriger Flusssäure eine rothe Lösung, die zu einem blassrothen Salze eintrocknet, dessen Auflösung von Ammoniak braun gefällt wird (Berzelius).

Chromsuperfluorid: $Cr Fl_3$. — Der Weg zur Darstellung dieser, der Chromsäure proportionalen und von Unverdorben entdeckten Verbindung des Chroms mit Fluor ist schon oben Seite 100 bei der Chromsäure gezeigt worden. Der rothe Dampf derselben, welcher, selbst in sehr geringer Menge eingeathmet, hartnäckiges Husten und Brennen in der Luftröhre verursacht, verdichtet sich in vollkommen trocknen, stark abgekühlten Gefässen von Platin oder Blei, zu einer rothen sehr flüchtigen Flüssigkeit. An der Luft giebt der Dampf, indem er durch deren Feuchtigkeit zersetzt wird, dicke rothe und gelbe Nebel von Chromsäure, und eben so bildet er daher mit Wasser Flusssäure und Chromsäure (a. a. O.). In Glasgefässen kann er nicht aufgefangen werden, weil er sich mit dessen Kieselsäure zu Fluorkieselgas und Chromsäure umsetzt. Füllt man Flaschen, deren Wände einen dünnen Ueberzug von Wachs erhalten haben, mit dem Dampfe und lässt man sie offen, so erfolgt die Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft sehr allmälig, und es bildet sich eine schöne Vegetation von Chromsäurekrystallen (Berzelius). Auf oxydirbare Körper wirkt das Fluorid im Allgemeinen wie das Acichlorid.

H. Rose erhielt bei der Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser eine grössere Menge Fluor, als der gegebenen Formel entspricht, und meint, dass dieselbe möglicherweise $Cr Fl_5$ sein könne. Berzelius bemerkt hierzu, dass nothwendig dem Superfluoride Fluorwasserstoff beigemengt sein müsse, da nicht wasserfreie Schwefelsäure zur Bereitung desselben genommen worden, und dass davon der Ueberschuss an Fluor herrühren werde. Rose fand auch, dass bei der Zersetzung durch Wasser Sauerstoff sich entwickele, und leitete diesen eben von der Zersetzung

der Verbindung $CrFl_5$ in Chromsäure und Flusssäure ab ($CrFl_5$ und 5HO gab CrO_3 und 5HFl und 2O). Dieser Sauerstoff kann aber ebenfalls dem Fluoride schon beigemengt sein, da bekanntlich Chromsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoffgas giebt. Wirklich enthält auch der Rückstand von der Bereitung der Verbindung, in der Retorte, Chromoxyd.

Kieselchromfluorid ist nach Berlin mit grüner Farbe im Wasser löslich und diese Lösung trocknet zu einer grünen verwitternden Salzmasse ein.

Chromcyanid: Cr_2Cy_3. — Das Chromcyanid und seine Verbindungen sind von Berzelius untersucht worden. Das Chromcyanid fällt mit blaugrüner Farbe nieder, wenn man neutrale Chloridlösung in eine Auflösung von Cyankalium tropft. Tropft man umgekehrt Cyankaliumlösung in die Chloridlösung, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf, und ist er endlich permanent geworden, so verschwindet er doch beim Erwärmen; durch vermehrten Zusatz von Cyankalium kann aber alles Chrom ausgefällt werden. Wendet man anstatt der Chloridlösung die violette Lösung von Chromalaun an, so wird diese bei Zusatz von Cyankalium sogleich grün. Wird eine verdünnte Lösung von Cyankalium nach und nach in eine alkoholische Lösung von Chromchlorid getröpfelt, so entsteht ein dunkelvioletter gelatinöser Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz erscheint, aber zerrieben dieselbe Farbe hat wie der aus wässeriger Lösung gefällte.

Bei Ausschluss der Luft verträgt das Chromcyanid eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. In Wasserstoffgas vollkommen ausgetrocknet, kann es dann in Wasserstoff roth geglüht werden, ohne sich zu verändern. Das rückständige, sehr zusammengeschrumpfte Cyanid löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe und aus der Lösung fällt Ammoniak wieder Cyanid mit blaugrüner Farbe. Das feuchte Cyanid wird von Säuren, selbst von Essigsäure, leicht aufgelöst. Kaustisches Kali zersetzt es, es bleibt Chromoxyd und es entsteht eine gelbe Lösung, welche neben Cyankalium eine geringe Menge des folgenden Doppelcyanürs enthält.

Kalium-Chromcyanid. Digerirt man frisch gefälltes Chromcyanid mit einer Lösung von Cyankalium im Wasserbade bei Ausschluss der Luft lange Zeit, so löst sich dasselbe allmälig mit gelber Farbe auf und Alkohol fällt dann aus der Auflösung einen gelben Niederschlag, ein Doppelsalz, das nach dem Auflösen in wenigem Wasser bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt (Berzelius' Jahresbericht Bd. 25, S. 308. Die Angaben des Lehrbuchs, 5. Aufl. Bd. 3, S. 1075 sind hiervon ganz abweichend und mir nicht verständlich). Auch Fresenius und Haidlen geben an, dass sich der durch Cyankalium in Chromoxydlösungen entstandene (grüne) Niederschlag bei Digestion mit sehr viel Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit auflöse, aus welcher Säuren nichts fällen. Das entstandene Doppelsalz entspricht wahrscheinlich dem rothen Blutlaugen-

salze; seine Lösung erzeugt Niederschläge in verschiedenen Metallsalzlösungen, z. B. weisse in der Lösung der Blei-, Zink- und Silbersalze.

Eisencyanür-Chromcyanid. In der Lösung der Chromoxydsalze bringt Blutlaugensalz keinen Niederschlag hervor. Die violette Lösung des Chromalauns behält dabei ihre Farbe, wird aber beim Erwärmen grün. Verdampft man die gemischte Lösung beider Salze nach Zusatz von Salmiak im Wasserbade, so entweicht Cyanammonium und es entsteht eine grüne Gallerte, welche, mit Wasser angerührt und filtrirt, Eisencyanür-Chromcyanid in sehr aufgequollenem Zustande zurücklässt. Das Pulver davon ist schön dunkelgrün, und löst sich in Säuren mit grüner Farbe, aus welcher Lösung Aether Wasserstoff-Eisencyanür niederschlägt (Berzelius).

Mit Kaliumcyanür bildet das Eisencyanür-Chromcyanid eine Doppelverbindung. Man erhält dieselbe, wenn man zu einer Lösung von Chromchlorid etwas weniger Blutlaugensalz setzt, als zur Zersetzung erforderlich, und hierauf Weingeist zumischt, als dunkelgelben hellkrystallinischen Niederschlag. Durch Auflösen in Wasser wird sie zersetzt, es löst sich Blutlaugensalz und es bleibt ein gelbes Salzpulver, das Kaliumeisencyanür in geringer Menge enthält. Aetzkali zerlegt diese Verbindung in Chromoxyd und Blutlaugensalz.

Chrommellanid. Mellankalium fällt, nach Liebig, die Chromoxydlösungen grün.

Sauerstoffsalze der Chromoxyde.

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali. Formel: $KaO, SO_3 + CrO, SO_3 + 6 HO$. Dieses zu der bekannten Gruppe gehörende Doppelsalz wurde von Peligot erhalten, als er in einer kalt gesättigten Auflösung von Chromchlorür schwefelsaures Kali löste, hierauf so viel Weingeist zusetzte, als zur beginnenden Fällung erforderlich war, und diese Flüssigkeit wochenlang in einem verschlossenen Gefässe stehen liess. Es fand sich dann in blauen Krystallen angeschossen.

Schwefelsaures Chromoxyd. Die Verbindungen des Chromoxyds mit Schwefelsäure sind vorzüglich von Schrötter untersucht worden (Pogg. Annal. Bd. 53, S. 513) und auch Traube hat mit denselben gearbeitet (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 87 und 168).

Die Auflösung von 8 Thln. bei 100° getrocknetem Chromoxydhydrat in 9 Thln. englischer Schwefelsäure stellt eine Auflösung des neutralen Salzes: $Cr_2O_3, 3SO_3$ in der grünen Modification dar. Sie giebt weder beim Verdampfen, noch durch Zusatz von Weingeist ein krystallisirtes Salz.

Bleibt diese Lösung wochenlang stehen, so ändert sie sich, unter Anziehung von Wasser, in eine Lösung der violetten Modification und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse, die von Wasser mit blaurother Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Weingeist vollständig

wieder als violettes Krystallmehl gefällt wird. Dies Salz ist neutrales schwefelsaures Chromoxyd der violetten Modification mit 15 Aeq. Wasser: Cr_2O_3, $3SO_3 + 15HO$ (23,8 Chromoxyd, 35,9 Schwefelsäure, 40,3 Wasser). Versetzt man die nicht zu concentrirte wässerige Lösung desselben mit soviel Weingeist, dass eben eine permanente Fällung eintreten will, und stellt sie dann in einem mit Blase überbundenen Gefässe hin, so schiesst das Salz in schön blauen Octaëdern an.

Beim Erwärmen auf 100° schmilzt dies Salz, unter Abgabe von 10 Aeq. Wasser, zu einer grünen Flüssigkeit, welche zu einer grünen amorphen Masse erstarrt. Erhitzt man die wässerige Lösung des Salzes zum Sieden, so wird sie ebenfalls grün und giebt dann beim Verdampfen dieselbe grüne Masse. Auch wenn die Lösung mit Weingeist übergossen längere Zeit stehen bleibt, färbt sie sich allmälig grün, und Weingeist fällt dann nicht mehr violettes Salz daraus. Dies Verhalten veranlasste Schrötter, die Verschiedenheit des grünen und des violetten Salzes in dem verschiedenen Wassergehalte zu suchen. Die violette, durch Weingeist fällbare Lösung enthält, nach ihm, das Salz mit 15 Aeq. Wasser, beim Erhitzen derselben treten 10 Aeq. Wasser ausser Verbindung, die Lösung des neu entstandenen Salzes mit 5 Aeq. Wasser ist grün und nicht mehr fällbar durch Weingeist. Ich glaube, der Umstand, dass die Lösung des violetten Salzes nicht grün wird, wenn man sie, unter Vermeidung von zu starker Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, redet entschieden gegen diese Ansicht.

Loewel benutzt äusserst zweckmässig die Eigenschaft des salpetersauren Chromoxyds, sehr leicht in der violetten Modification aufzutreten und in Weingeist löslich zu sein, zur schnellen Bereitung des violetten schwefelsauren Chromoxyds. Man löst, nach ihm, 5 Thle. Chromoxydhydrat in $12^1/_2$ Thln. concentrirter Salpetersäure, verdünnt mit $12^1/_2$ Thln. Wasser, kocht eine Viertelstunde lang, giebt, nach dem Abkühlen, wobei die Lösung vollkommen roth geworden, $7^1/_2$ Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzu, welche vorher mit 15 Thln. Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist, und schüttelt diese Flüssigkeit dann mit 120 Thln. Weingeist, wodurch kleine Krystalle des Schwefelsäure-Salzes ausgeschieden werden, die man mit Weingeist wäscht und zwischen Fliesspapier presst.

Nach Moberg lässt sich das Salz auch auf folgende Weise erhalten. Man löst 1 Thl. aus Schwefelsäure umkrystallisirte Chromsäure in $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser. Zu dieser, in kaltes Wasser gestellten Mischung, lässt man allmälig Weingeist in Tropfen zufliessen. Nach beendeter Desoxydation giesst man Alkohol zu, wodurch das Salz gefällt wird. — Man kann auch 1 Thl. Chromsäure in $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und $2^1/_4$ Thln. Wasser lösen, die Lösung auf eine flache Schale giessen, in diese einen Por-

zellantiegel mit Aether stellen und sie mit einer Glocke bedecken. Die Desoxydation der Chromsäure erfolgt hier durch den Aetherdampf; nach einigen Stunden erstarrt fast die ganze Masse zu kleinen Krystallen von blauem schwefelsaurem Chromoxyd.

Wenn die Auflösung des Chromoxydhydrats in überschüssiger Schwefelsäure abgedampft wird, bis die überschüssige Schwefelsäure zu entweichen beginnt, so verschwindet die grüne Farbe und es setzt sich ein pfirsichblüthrothes Pulver ab, über welchem farblose Schwefelsäure steht. Dies röthliche Pulver ist wasserfreies neutrales schwefelsaures Chromoxyd: $Cr_2 O_3$, $3 SO_3$ (39 Chromoxyd, 61 Schwefelsäure). Es ist in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Königswasser, Ammoniakflüssigkeit ganz unlöslich, und wird durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali schwierig, von Aetzkali leicht zersetzt. In hoher Temperatur giebt es schweflige Säure und Sauerstoff mit Zurücklassung von Chromoxyd. Man erkennt, dass das Salz völlig der unlöslichen violetten Modification des Chromchlorids entspricht, und es wäre zu versuchen, ob es durch eine geringe Menge von Oxydulsalz oder Chlorür in Auflösung gebracht werden könnte. Bemerkenswerth ist der Farbenwechsel, den das Salz unter verschiedenen Umständen zeigt, so dass es schwierig ist, die Farbe genau anzugeben. Im directen Sonnenlichte erscheint es grün oder grau, im Kerzenlichte spahngrün, im zerstreuten Lichte blassroth; in der Wärme wird es immer vorübergehend pfirsichblüthroth. Kopp erhielt das Salz durch Eintragen von feingepulvertem zweifach chromsaurem Kali in fast kochende concentrirte Schwefelsäure, es setzte sich unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas als violettes Pulver ab. Moberg, welcher sich ebenfalls mit demselben beschäftigt hat, giebt demselben die auffallende Formel: $2 (Cr_2 O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3$, welche 34,6 Proc. Chromoxyd, 63,3 Proc. Schwefelsäure fordert (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 92).

Eine gesättigte Auflösung von feuchtem Chromoxydhydrat in mässig verdünnter Schwefelsäure ist grün und giebt beim Verdampfen nicht das vorige wasserfreie Salz, sondern hinterlässt eine grüne Masse, die bei Rothglühhitze ohne weitere Farbenveränderung in Chromoxyd verwandelt wird. Diese grüne Masse ist zweidrittel schwefelsaures Chromoxyd: $Cr_2 O_3$, $2 SO_3$, und die grüne Lösung enthält dies Salz. Es entspricht dem zweidrittelschwefelsauren Eisenoxyd (Bd. II, 2, S. 758) und dem halbbasischen Chloride: $2 Cr_2 Cl_3 + Cr_2 O_3$, welches letztere Peligot ebenfalls durch Digestion von Salzsäure mit überschüssigem Oxydhydrate darstellte (was Moberg nicht gelang; S. 111). Von einer geringen Menge Wasser wird es, wie das entsprechende Eisenoxydsalz, unverändert aufgenommen, die Lösung ist bei durchfallendem directem Sonnenlichte oder Kerzenlichte rubinroth, die Farbe ändert sich, wenn sie concentrirt, beim Erhitzen nicht. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und besonders beim Erhitzen der verdünnten Lösung scheidet sich ein hellgrünes Pulver aus, das in Wasser unlöslich, in Säuren lös-

lich ist und durch Aetzkali und kohlensaures Kali bei längerer Digestion zersetzt wird. Es ist zweineuntel schwefelsaures Chromoxyd: $3\,Cr_2O_3, 2\,SO_3 + 12\,HO$. Die von dem Salze abgezogene Flüssigkeit ist roth.

Die Niederschläge, welche durch Alkalien aus der Lösung des Chromoxyds in Schwefelsäure gefällt werden, unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, sind ebenfalls basische Salze und können, je nach der Concentration der Flüssigkeit und der Menge des Alkalis, eine sehr verschiedene Beschaffenheit zeigen.

Wie das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd aus der grünen Auflösung des Chromchlorids nicht vollständig, aber aus der violetten Lösung vollständig gefällt wird, so wird auch durch Chlorbarium die Schwefelsäure aus der violetten Lösung des schwefelsauren Chromoxyds vollständig, aus der grünen Lösung unvollständig niedergeschlagen. Die im letzten Falle von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich allmälig durch fernere Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt und beim Erhitzen findet sogleich eine bedeutende Fällung Statt (Loewel).

Wie das schwefelsaure Eisenoxyd bildet das schwefelsaure Chromoxyd mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, welche Alaune genannt werden und welche dem Thonerde-Alaun genau entsprechen und damit isomorph sind. Je nachdem das eine oder andere schwefelsaure Alkali darin enthalten ist, hat man Kali-Chrom-Alaun, Ammoniak-Chrom-Alaun und Natron-Chrom-Alaun. Sie sollen in dem Folgenden betrachtet werden.

Schwefelsaures Kali-Chromoxyd; Kali-Chrom-Alaun, auch schlechthin Chromalaun. Formel: $KaO, SO_3 + Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,aq$. Aequivalent: 499,7 oder 6246. In 100: schwefelsaures Kali 17,38, schwefelsaures Chromoxyd 39,39, Wasser 43,23. — Oder: Kali 9,43, Chromoxyd 15,32, Schwefelsäure 32,02, Wasser 43,23.

Man erhält dies interessante Doppelsalz, wenn eine gemischte Lösung von schwefelsaurem Kali und violettem schwefelsauren Chromoxyd, mit etwas freier Schwefelsäure versetzt, zum allmäligen Verdunsten hingestellt wird.

Am bequemsten stellt man es sich aus einer mit Schwefelsäure vermischten Lösung von zweifach chromsaurem Kali dar, in welcher man die Chromsäure durch Weingeist oder schweflige Säure desoxydirt hat, bei einer Temperatur, die 40° nicht übersteigen darf, die aber besser noch niedriger gehalten wird. Soll die Desoxydation durch Weingeist bewerkstelligt werden, so hat man auf 1 Aeq. des rothen Chromsäure-Salzes 4 Aeq. Schwefelsäure anzuwenden:

$$KaO, 2\,CrO_3 \text{ und } 4\,SO_3 \text{ geben } KaO, SO_3 + Cr_2O_3, 3\,SO_3;$$

will man durch schweflige Säure desoxydiren, so ist auf 1 Aeq. Chromsäure-Salz 1 Aeq. Schwefelsäure zu nehmen:

$KaO, 2 CrO_3$ und SO_3 und $3 SO_2$ geben $KaO, SO_3 + Cr_2 O_3, 3 SO_3$.

Specielle Vorschriften zur Darstellung auf diesem Wege sind mehrere gegeben. Nach Böttger löst man 3 Thle. zweifach chromsaures Kali in 12 Thln. Wasser, fügt hierzu 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure, lässt das Gemisch erkalten, giebt es in eine Porzellanschale, die mit kaltem Wasser, noch besser mit einer Kältemischung umgeben ist, und setzt nach und nach, unter fortwährendem Umrühren, so lange 80procentigen Weingeist zu, als noch ein schwaches Aufbrausen und eine Entwickelung von Aldehyd- und Aether-Dämpfen bemerkbar ist und überlässt dann 24 Stunden der Ruhe. Nach dieser Zeit findet sich ein grauviolettes, fein krystallinisches Pulver abgelagert, von welchem die Lauge leicht abgegossen werden kann. Man bringt das Pulver auf ein Filter, wäscht es mit kaltem Wasser, bis es rein violett geworden und die Flüssigkeit rein violett abläuft, löst es bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur in möglichst wenig Wasser und stellt das Gefäss mit der Lösung an einen kühlen Ort auf einen schlechten Wärmeleiter, mit einer Holzplatte bedeckt. Nach 24 Stunden hat sich eine Menge grosser, zum Theil sehr schöner Krystalle gebildet. — Schrötter empfiehlt, durch die im oben angegebenen Verhältnisse mit Schwefelsäure versetzte Lösung von zweifach chromsaurem Kali schweflige Säure zu leiten, unter Vermeidung von zu beträchtlicher Erwärmung, und die Lösung, nachdem sie rein violett geworden, an einen kühlen Ort zur Krystallbildung hinzustellen. — Traube löst 1 Thl. zweifach chromsaures Kali bei geringer Wärme in 2 Thln. Schwefelsäure und so viel Wasser, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von Krystallen stattfindet, und giesst diese Lösung allmälig, ohne dass Erhitzung eintritt, in Weingeist, der sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet, wodurch ein groser Theil des entstandenen Chromalauns als Krystallmehl niederfällt. Die Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft — diese Säure verhindert die Umwandlung in die grüne Modification — und hierauf mit dem gleichen Gewichte Weingeist vermischt. Am anderen Tage ist der Chromalaun auskrystallisirt. Das erhaltene Product löst man in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken bei 50° wieder auf und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin.

Der Chromalaun krystallisirt, wie aller Alaun, in Octaëdern. Die grossen Krystalle desselben sind so tief purpurfarben, dass sie fast schwarz erscheinen, die kleinen durchscheinenden Krystalle sind schön rubinroth. Er bedarf 7 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Auflösung; die Lösung ist röthlichblau, und Weingeist fällt aus derselben das Salz unverändert. Erhitzt man die Lösung, so nimmt sie bei ohngefähr 75° C. eine schön grüne Farbe an und liefert dann beim Verdunsten keine Alaunkrystalle. Durch wochenlanges Hinstellen geht aber die grüne Farbe wieder in die violette zurück und dann schiessen Alaunkrystalle an. Nach Schrötter beruht, wie schon oben S. 118 gesagt, die Far-

benveränderung in einer Veränderung des Wassergehaltes des aufgelösten Salzes. Die violette Lösung enthält nach ihm das violette schwefelsaure Chromoxyd mit 15 Aeq. Wasser, die grüne Lösung ein grünes schwefelsaures Chromoxyd mit geringerem Wassergehalte.

Wenn man Chromalaun im Platintiegel bei 200° C. erhitzt, so lange noch Gewichtsverlust stattfindet, so bleibt eine dunkelgrüne poröse Masse, welche das Doppelsalz mit 2 Aeq. Wasser ist. Es ist in diesem Zustande weder in Wasser noch in Säuren bei gewöhnlicher Temperatur löslich; erst durch fortgesetztes Kochen erfolgt allmälig Auflösung. Heisse Ammoniakflüssigkeit scheidet dunkelgrünes Chromoxydhydrat daraus ab. — Erhitzt man Chromalaun, oder das eben besprochene Salz, zwischen 300 bis 400° C., so bleibt wasserfreies hellgrünes Doppelsalz zurück. Dieses wird ebenfalls weder durch Wasser noch Säuren in der Kälte gelöst, aber durch kochendes Wasser zersetzt, indem sich schwefelsaures Kali löst und grünes wasserfreies schwefelsaures Chromoxyd ungelöst bleibt. — Giebt man zu einer bis zur Syrupsconsistenz eingedampften grünen Lösung von Chromalaun concentrirte Schwefelsäure und erwärmt im Sandbade so lange, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, so entsteht ebenfalls wasserfreies grünes Doppelsalz, welches aber nicht einmal von kochendem Wasser und Säuren, auch nicht von Ammoniak angegriffen wird, und welches getrocknet ein hellgrünes Pulver darstellt. Durch anhaltendes Erhitzen mit Kalilauge wird Chromoxyd daraus geschieden, das sich in Säuren nur schwierig löst (Hertwig). Traube erhielt auf diese Weise nur unlösliches schwefelsaures Chromoxyd, wohl aber wasserfreien Chromalaun, wenn es zu einer syrupdicken Lösung von Chromalaun etwas Schwefelsäure setzte (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 97).

Aus einer concentrirten heiss bereiteten grünen Auflösung des Chromalauns schlägt Weingeist eine grüne zähe Masse nieder, welche, nach Krüger, die Verbindung von schwefelsaurem Kali mit zweidrittel schwefelsaurem Chromoxyd ist: $KaO, SO_3 + Cr_2O_3, 2SO_3$ (S. 94). Der Weingeist entzieht also dem Chromoxydsalze $\frac{1}{3}$ der Schwefelsäure. Löst man diese grüne Masse in Wasser, so wird die Lösung auch bei noch so langem Stehen nicht violett, es sei denn, dass man ihr Schwefelsäure zusetzte *). Leykauf hat diese grüne Masse als Farbesubstanz, zum Färben von Oelfirniss, Caoutschukmasse, und ihre Auflösung als grüne Dinte empfohlen (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19, S. 225).

Wird entwässerter Chromalaun mit Salmiak erhitzt, so hinterbleiben Chromoxyd und Chlorkalium (H. Rose).

Schwefelsaures Ammon-Chromoxyd. — Ammoniak-Chrom-Alaun. Die Formel ist die des Kali-Chrom-Alauns, nur dass sich AmO an der Stelle von KaO befindet. Es wird aus schwefelsaurem Ammon und schwefelsaurem Chromoxyd oder zweifach chromsaurem

*) Ich bemerke eben, dass sich die Lösung in meiner Präparatensammlung, ohne Zusatz von Schwefelsäure, fast völlig in violette Krystalle verwandelt hat.

Ammon wie das Kalisalz bereitet, und krystallisirt noch leichter als dies in prächtig rubinrothen Octaëdern, deren specif. Gewicht 1,738 ist. Aus einer concentrirten Lösung des rothen schwefelsauren Chromoxyds fällt es bei Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak als Krystallmehl nieder. An der Luft verwittern die Krystalle langsam; bei 100° schmelzen sie zu einer grünen Flüssigkeit unter Abgabe von 18 Aeq. Wasser, der Rückstand erstarrt zu einer gummiartigen Masse, welche die übrigen 6 Aeq. Wasser enthält, die erst bei 200° fortgehen. Die kalt bereitete violette Auflösung wird bei 75° grün und krystallisirt dann nicht mehr, nach längerem Stehen kehrt die rothe Farbe zurück und mit ihr die Krystallisirbarkeit (Schrötter).

Schwefelsaures Natron-Chromoxyd. — Natron-Chrom-Alaun. Dieser Chromalaun ist, wie der entsprechende Natron-Thonerde-Alaun, leichter löslich als der Kali- und Ammoniak-Alaun und deshalb schwieriger zu gewinnen. Schrötter konnte ausgebildete Krystalle nicht erhalten.

Unterschwefelsaures Chromoxyd: $Cr_2 O_3$, $3 S_2 O_5$. Chromoxydhydrat löst sich leicht in wässeriger Unterschwefelsäure.

Schwefligsaures Chromoxyd: $Cr_2 O_3$, $3 SO_2$. — Wässerige schweflige Säure löst feuchtes Chromoxydhydrat leicht. Aus der Lösung fällt Alkohol ein grünes Pulver, dass beim Erhitzen schweflige Säure giebt (Muspratt). Beim Erhitzen scheidet sich daraus körniges grünes basisches Salz ab (Berthier).

Salpetersaures Chromoxyd: $Cr_2 O_3$, $3 NO_5$. — Das Verhalten des Chromoxydhydrats gegen Salpetersäure ist vorzüglich von Loewel untersucht. Chromoxydhydrat löst sich leicht in Salpetersäure. Ist die Säure ziemlich concentrirt und im Ueberschuss, so nimmt die in der Hitze grüne Lösung beim Erkalten sehr schnell die violette Farbe an und enthält dann, nach Loewel, das neutrale Salz: $Cr_2 O_3$, $3 NO_5$. Weingeist fällt aus dieser Lösung das Salz nicht. Ordway erhielt durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure zu der concentrirten Lösung, indess schwierig, Krystalle von der Formel: $Cr_2 O_3$, $3 NO_5 + 18 HO$.

Digerirt und kocht man überschüssiges Chromoxydhydrat mit Salpetersäure, so entsteht eine grüne Lösung, nach Loewel von zweidrittelsaurem Salze: $Cr_2 O_3$, $2 NO_5$, die beim Erkalten nicht violett wird. Auch durch Zusatz von Säuren in der Kälte wird die Lösung nicht violett, wohl aber nimmt sie bald diese Farbe an, wenn man sie mit Säuren erhitzt und erkalten lässt. Durch Behandeln von Chromoxydhydrat mit verdünnter Salpetersäure werden, nach Loewel, ebenfalls grüne Lösungen des basischen Salzes erhalten (Pharm. Centralbl. 1845, S. 580 u. f.). Beim Eindampfen der Lösung des salpetersauren Chromoxyds bleibt ein grüner Rückstand, welcher erhitzt, erst eine braune, in Wasser lösliche Masse liefert, dann braunes Chromoxyd ausscheidet und in höherer Temperatur Chromoxyd zurücklässt.

Bromsaures Chromoxyd. Die durch wechselseitige Zersetzung

der Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd und bromsaurem Baryt erhaltene grüne Lösung entwickelt beim Verdampfen im Wasserbade Brom, färbt sich gelbroth und lässt fast nur Chromsäure (Rammelsberg).

Jodsaures Chromoxyd. Aus der Auflösung von Chromchlorid fällt jodsaures Natron, nach Berlin, ein blaues Pulver.

Kohlensaures Chromoxyd. Aus Lösungen der grünen Modification der Chromoxydsalze fällen neutrale oder zweifach kohlensaure Alkalien Oxydhydrat, aus denen der violetten Modification aber Kohlensäure-Salz und zwar, nach Lefort: Cr_2O_3, $CO_2 + 4\,HO$ (Pharm. Centralbl. 1848, S. 813).

$_c$Phosphorsaures Chromoxyd. Fällt man, nach Rammelsberg, eine Auflösung von Chromalaun unvollständig durch phosphorsaures Natron, so nimmt der entstandene voluminöse Niederschlag beim Stehen eine dunkelviolette Farbe an und wird krystallinisch. Er ist dann Cr_2O_3, $PO_5 + 12\,HO$. Durch Zusatz einer grösseren Menge von phosphorsaurem Natron zu der davon abgegossenen Flüssigkeit, so wie durch Neutralisiren mit Ammoniak, wird ein Niederschlag erhalten, dessen Wassergehalt nur 10 Aeq. beträgt. Setzt man endlich zu der Auflösung von phosphorsaurem Natron tropfenweis Chromalaunlösung, so entsteht ein grünlicher flockiger Niederschlag von $Cr_2O_3, PO_5 + 6$ aq. (Pogg. Annal. Bd. 68, S. 383 u. f.). Wässerige Phosphorsäure löst Chromoxydhydrat zu einer smaragdgrünen Lösung (Vauquelin).

$_b$Phosphorsaures Chromoxyd; Paraphosphorsaures Chromoxyd. Das Salz wird durch Fällen einer Lösung von Chromalaun mit einer Lösung von paraphosphorsaurem Natron erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Niederschlag schmutzig roth, aus kochender Lösung ist er hellgrün. Er entspricht, bei 130° getrocknet, der Formel: $2\,Cr_2O_3, 3\,{}_bPO_5 + 7\,HO$ (Schwarzenberg).

$_a$Phosphorsaures Chromoxyd; Metaphosphorsaures Chromoxyd. — Nur die Maddrell'sche Modification des Salzes ist gekannt. Sie wird erhalten durch Auflösen von Chromoxydhydrat in verdünnter Phosphorsäure, Eindampfen und Erhitzen der Lösung bei 316°C. Sie ist prächtig grün, unlöslich in Wasser und Säuren und entspricht der Formel: $Cr_2O_3, 3\,{}_aPO_5$ (Maddrell).

Phosphorigsaures Chromoxyd. Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von Chromchlorid und phosphorigsaurem Ammon wird es als grüner Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen phosphorfreies Wasserstoffgas giebt (H. Rose).

Borsaures Chromoxyd. Boraxlösung fällt aus Chromoxydlösungen einen blauen Niederschlag, der im Uebermaass der ersteren löslich ist (Berlin).

Chromsäure Salze.

Die allgemeinen Eigenschaften der Chromsäure-Salze sind schon oben Seite 102 besprochen worden. Ihre Farbe ist

meistens gelb oder roth und in Hinsicht auf ihre Löslichkeit gleichen sie meistens den Schwefelsäure-Salzen, mit denen sie isomorph sind. Mit Säuren und Weingeist erwärmt, wird die Chromsäure derselben sehr leicht zu Chromoxyd desoxydirt.

Chromsaures Kali. — Neutrales oder gelbes chromsaures Kali. Formel: KaO, CrO_3. Aequivalent: 97,4 oder 1217,5. In 100: Kali 48,3, Chromsäure 51,7. — Zweifach oder rothes chromsaures Kali. Formel: $KaO, 2CrO_3$. Aequivalent: 147,68 oder 1846. In 100: Kali 31,8, Chromsäure 68,2. —

Von der Darstellung dieser Salze aus Chromeisenstein ist oben S. 86 u. f. ausführlich die Rede gewesen.

Das neutrale Salz krystallisirt 1 und 1axig (rhombisch) in citronengelben doppeltsechsseitigen Pyramiden wie das schwefelsaure Kali. Das specif. Gewicht ist, nach Kopp, 2,705. Es schmilzt in hoher Temperatur unverändert, wie sich schon aus seiner Darstellung ergiebt; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es schmeckt kühlend bitter metallisch.

Vom Wasser bedarf das Salz bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Thle., um gelöst zu werden. Die Lösung reagirt alkalisch und ist citronengelb; 1 Thl. Salz färbt, nach Thomson, noch 40000 Thle. Wasser deutlich. Vom Weingeist wird das Salz nicht gelöst; er scheidet es aus der wässerigen Lösung ab. Die wässerige Lösung giebt beim Verdampfen erst rothe Krystalle von zweifach saurem Salze und eine stark alkalische Mutterlauge, aus welcher dann das neutrale Salz anschiesst. Vermischt man die Lösung mit Säuren, so färbt sie sich gelbroth in Folge der Bildung von zweifach saurem Salz, welches dann auskrystallisirt oder, wenn die Lösung concentrirt ist, als Krystallmehl niederfällt.

Durch Glühen mit Schwefel, Salmiak und anderen reducirenden Körpern wird die Chromsäure des Salzes zu Chromoxyd desoxydirt. Kocht man die Lösung mit Schwefelkalium, so scheidet sich ebenfalls Chromoxyd ab, desgleichen, wenn man Schwefelwasserstoff durch die Lösung leitet. Behandelt man die Lösung mit Schwefligsäuregas, so fällt zuerst braunes Chromoxyd nieder, allmälig aber entsteht eine Chromoxydlösung, indem die schweflige Säure zu Schwefelsäure (auch Unterschwefelsäure?) oxydirt wird.

Wegen Isomorphie können neutrales chromsaures Kali und schwefelsaures Kali in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren und man hat daher bei dem im Handel vorkommenden neutralen chromsauren Kali vorzüglich auf eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali zu achten. Zur Prüfung darauf wird man am besten aus dem Salze durch Erhitzen mit Salzsäure und Weingeist eine Chromoxydlösung darstellen und zu dieser Chlorbarium geben. Die aus reinem Salze entstandene Lösung wird dadurch nicht gefällt.

Das zweifach saure Salz stellt ausgezeichnet schön rothe Säulen

oder Tafeln dar. Es schmilzt unter der Rothglühhitze und bildet beim Abkühlen eine krystallinische Masse, deren Krystalle dieselbe Gestalt haben, wie die aus der Lösung sich abscheidenden; aber die Masse zerfällt im weitern Verlaufe der Abkühlung zu Pulver, in Folge der nach verschiedenen Richtungen hin ungleichen Zusammenziehung der Krystalle (Mitscherlich). In sehr hoher Temperatur giebt es Sauerstoff, mit Zurücklassung von neutralem Salz und Chromoxyd.

10 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen ohngefähr 1 Thl. des Salzes auf; siedendes Wasser löst es weit reichlicher, weshalb es aus einer heiss gesättigten Lösung sehr gut krystallisirt. Weingeist löst es nicht. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich herb und wirkt, wie das Salz, als ätzendes Gift, wegen der Oxydation der organischen Stoffe durch den Sauerstoff der Chromsäure. Die Arbeiter der Fabriken, in denen das Salz bereitet wird, haben von der ätzenden Wirkung desselben, in Folge derer es bösartige Geschwüre erzeugt, viel zu leiden.

Schwefel, Salmiak, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken darauf wie auf das neutrale Salz. Tränkt man mit der Auflösung des Salzes Papier oder Zeug, so verglimmen diese nach dem Trocknen wie Zunder. Wird das Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich ein stetiger Strom Sauerstoffgas (ohngefähr 16 Proc. vom Gewichte des Salzes betragend), indem schwefelsaures Chromoxyd-Kali gebildet wird; man kann daher das Salz zur Bereitung von Sauerstoffgas anwenden.

Der Chemiker benutzt beide Salze, wie schon gesagt, als Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Chrom-Verbindungen und als Reagens, so namentlich zur Unterscheidung, auch Scheidung, von Baryt und Strontian. In der Technik erleiden sie ausgedehnte Anwendung zur Darstellung gelber Malerfarben (Chromgelb: chromsaures Bleioxyd; chromsaures Zinkoxyd, chromsaurer Baryt) und um gelbe und grüne Farben auf Zeugen hervorzubringen.

Wenn man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit Salpetersäure versetzt verdampfen lässt, so krystallisirt dreifach chromsaures Kali: $KaO, 3CrO_3$, in tiefrothen Krystallen.

Wenn man berücksichtigt, dass das, was wir gewöhnlich saure Salze nennen, Verbindungen sind von neutralen Salzen und Säurehydraten — das zweifach schwefelsaure Kali z. B. $KaO, SO_3 + HO, SO_3$ — so ergiebt sich, dass die Constitution des zweifach und dreifach chromsauren Kalis eine eigenthümliche ist, indem beide Salze kein Wasser enthalten.

Zweifach chromsaures Chlorkalium: $KaCl, 2CrO_3$, also ein Salz, in welchem Chlorkalium als Base mit Chromsäure verbunden ist, wird nach Peligot, dem Entdecker, erhalten, wenn man 3 Thle. zweifach chromsaures Kali mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure und ein

wenig Wasser so gelinde erwärmt, dass keine Entwickelung von Chlor stattfindet.

$Ka\,O, 2\,Cr\,O_3$ und $H\,Cl$ geben $Ka\,Cl, 2\,Cr\,O_3$ und $H\,O$.

Es schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit in rothen flachen vierseitigen luftbeständigen Prismen an. Vom Wasser wird es zersetzt; die Lösung giebt beim Verdampfen zweifach chromsaures Kali und Salzsäure bleibt in der Mutterlauge. Von Salzsäure wird es unverändert gelöst und aus der Lösung durch Verdampfen unverändert erhalten. Schwefelsäure entwickelt daraus chromsaures Chromsuperchlorid.

Das Salz ist ein treffliches Mittel reines und trocknes Chlorgas zu bereiten, da es bei 100° das Chlor vollständig abgiebt. Der Rückstand kann durch Auflösen in Salzsäure wieder in das Salz verwandelt werden. Es liefert auch und zwar sehr schönes Chromoxyd (Gentele).

Mit Chlornatrium und Chlorammonium lassen sich analoge Salze darstellen.

Wird, nach Reinsch, eine concentrirte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit weniger Schwefelsäure vermischt, als zur vollständigen Ausscheidung der Chromsäure erforderlich, so scheidet sich ein Gemenge von Chromsäure und einer Verbindung von schwefelsaurem Kali mit zweifach chromsaurem Kali: $Ka\,O, S\,O_3 + Ka\,O, 2\,Cr\,O_3$ aus, aus welchem die erstere durch wenig Wasser ausgezogen werden kann. Löst man die zurückgebliebene Verbindung dann in warmem Wasser, so krystallisirt sie beim Erkalten der Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln.

Chromsaures Natron. Neutrales gelbes: $Na\,O, Cr\,O_3$. Zweifach saures rothes: $Na\,O, 2\,Cr\,O_3$. Diese Salze können wie die Kalisalze aus Chromeisenstein mittelst kohlensaurem und salpetersaurem Natron oder dem rohen chromsauren Kalke (Jacquelin) dargestellt werden. Auch aus Chromsäure und kohlensaurem Natron lassen sie sich gewinnen. Kopp bereitete das neutrale Salz durch Glühen von 1 Thl. Chromoxyd mit 2 Thln. salpetersaurem Natron, Auflösen der Schmelze in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

Das neutrale Salz krystallisirt aus der alkalischen gelben Lösung bei niederer Temperatur in gelben durchsichtigen Krystallen, welche, wie das schwefelsaure Natron, das Glaubersalz, 10 Aeq. (52 Proc.) Wasser enthalten und ganz die Form dieses Salzes besitzen. Sie schmecken herb metallisch, reagiren alkalisch, zerfliessen, nach Kopp, schnell an der Luft, schmelzen schon durch die Wärme der Hand und werden in Weingeist durch Entziehung von Wasser undurchsichtig. Verdampft die Lösung oberhalb 30° C., so scheidet sich daraus wasserfreies Salz ab.

Das zweifach saure Salz schiesst in rothen dünnen Säulen aus der mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes an. Es ist noch leichter in Wasser löslich als das neutrale.

Beide Salze verhalten sich übrigens wie die Kalisalze.

Chromsaures Ammon. Das neutrale Salz: $Am\,O, Cr\,O_3$,

wird erhalten, wenn man eine mit Ammoniak übersetzte Lösung von Chromsäure verdunsten lässt. Es schiesst in gelben, luftbeständigen, in Wasser schwer löslichen Nadeln an, die beim Erhitzen grünes Oxyd zurücklassen. — Das zweifach saure Salz: $AmO, 2CrO_3$, erhält man, nach Böttger, am besten auf die Weise, dass man eine Auflösung von Chromsäure in zwei Theile theilt, den einen mit Ammoniak genau neutralisirt, dann den andern zugiebt und hierauf die Lauge über Schwefelsäure verdampfen lässt. Mit der Zeit schiessen grosse granatartige Krystalle an, die beim Erhitzen, unter heftiger Reaction, schön grünes Chromoxyd geben. Die Zusammensetzung ist von Richmond und Abel bestätigt worden, gegen Darby, der das Salz für ein Ammoniaksalz, nicht Ammoniumoxydsalz genommen hatte (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 76, S. 251).

Chromsaures Lithion krystallisirt in schiefen rhombischen, in Wasser leicht löslichen Säulen (C. G. Gmelin).

Chromsaurer Baryt: BaO, CrO_3. — Selbst aus sehr verdünnter Lösung der Barytsalze fällt chromsaures Kali chromsauren Baryt als schön hellgelben pulverigen Niederschlag. Salpetersäure, Salzsäure und Chromsäure lösen ihn mit rothgelber Farbe zu zweifach chromsaurem Baryt; beim Neutralisiren der Lösung fällt das neutrale Salz wieder nieder. Man hat in neuerer Zeit das Salz unter dem Namen gelbes Ultramarin als Malerfarbe in den Handel gebracht.

Chromsaurer Strontian: SrO, CrO_3. Nur aus sehr concentrirter Lösung der Strontiansalze fällt chromsaures Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Strontian. Das Salz ist so viel leichter löslich als der chromsaure Baryt, dass man chromsaures Kali zur Unterscheidung, ja selbst zur Scheidung von Baryt und Strontian benutzen kann.

Chromsaurer Kalk: CaO, CrO_3. Beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen von chromsaurem Kali und Kalksalzen scheidet sich chromsaurer Kalk allmälig als hellgelber Niederschlag aus. Der Niederschlag löst sich in Chromsäure und diese Lösung giebt beim Verdampfen gelbrothe Krystalle von saurem Salze.

Chromsaurer Kali-Kalk. Sättigt man eine nicht sehr concentrirte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit Kalkhydrat, entfernt man dann den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure und concentrirt man die Lösung bei 30 bis 40°C., so erhält man gelbe seidenglänzende spiessige Krystalle von $KaO, CrO_3 + CaO, CrO_3 + 2HO$ (Schweitzer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 39, S. 257). Duncan hat noch ein anderes Doppelsalz von chromsaurem Kali und chromsaurem Kalk beschrieben (Pharm. Centralbl. 1850. S. 183).

Chromsaure Magnesia. Leicht löslich in Wasser. Durch Auflösen von Magnesia in wässeriger Chromsäure und Abdampfen der Auflösung erhält man Krystalle, welche 7 Aeq. Wasser enthalten (MgO,

$CrO_3 + 7HO$) und welche mit Bittersalz isomorph sind. Das specifische Gewicht derselben ist 1,66.

Chromsaure Kali-Magnesia: $KaO, CrO_3 + MgO, CrO_3 + 2HO$. Das Salz bedarf ohngefähr 4 Thle Wasser zur Lösung und ist nicht löslich in Alkohol. Es wird, nach Anthon, in vierseitigen gelben Tafeln erhalten, wenn man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt und abdampft. Beim Erhitzen bis zum Glühen schmilzt es, giebt heftig Sauerstoff aus und hinterlässt ein Gemenge von chromsaurem Kali, Magnesia und Chromoxyd-Magnesia: MgO, Cr_2O_3. Die letztere ist braun, unlöslich in Alkalien und Säuren (Schweitzer, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 39, S. 257).

Chromsaure Ammon-Magnesia: $AmO, CrO_3 + MgO, CrO_3 + 6HO$, schiesst aus der gemischten Lösung der beiden Salze in gelben Krystallen an, welche gleiche Gestalt haben mit dem entsprechenden Schwefelsäure-Salze (Malaguti und Sarzeau).

Chromsaure Thonerde. Feuchtes Thonerdehydrat löst sich in wässeriger Chromsäure. Die Lösung enthält auf 1 Aeq. Thonerde ohngefähr 4 Aeq. Säure (Maus). Der flockige gelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von chromsaurem Kali zu einer Alaunlösung giebt und der sich in der Alaunlösung leicht auflöst, ist, nach Fairrie: $Al_2O_3, CrO_3 + HO$ (Pharm. Centralbl. 1852, S. 212).

Chromsaure Beryllerde. Ist unlöslich in Wasser, daher durch wechselseitiges Zersetzen der betreffenden auflöslichen Salze zu erhalten. Der gelbe Niederschlag löst sich in Säuren (Berzelius).

Chromsaure Gadoliniterde ist leicht löslich in Wasser und kann durch Verdampfen der Lösung in zerfliesslichen Krystallen erhalten werden.

Chromsaure Thorerde ist unlöslich und fällt in hellgelben Flocken nieder, die von Säuren, auch Chromsäure, gelöst werden (Berzelius).

Chromsaures Ceritoxyd. Das neutrale Salz ist ein gelber unlöslicher Niederschlag. Das saure Salz, durch Auflösen von kohlensaurem Ceritoxyd in wässeriger Chromsäure zu erhalten, schiesst beim Verdampfen in kleinen rothen Krystallen an (Berzelius).

Chromsaures Manganoxydul. Wässerige Chromsäure löst kohlensaures Manganoxydul leicht auf. Die Auflösung ist braun, reagirt sauer und schmeckt scharf metallisch. Sie giebt beim Verdampfen keine Krystalle und es scheidet sich dabei braunes Manganoxyd ab. Wenn man die Auflösungen von schwefelsaurem Manganoxydul und neutralem chromsaurem Kali mit einander vermischt, so lagert sich aus der gelbbraun gewordenen Flüssigkeit allmälig eine dunkelbraune krystallinische Rinde ab, die nach Warrington und Reinsch nach der Formel: $2MnO, CrO_3 + 2HO$ zusammengesetzt, also halbchromsaures Manganoxydul ist. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie mit gelber Farbe, als Beweis, dass sie kein Manganoxyd ent-

hält, was indess nach Fairrie doch der Fall ist (Pharm. Centralbl. 1852, S. 212).

Chromsaures Eisenoxydul existirt nicht, weil die Chromsäure durch das Eisenoxydul sogleich desoxydirt wird.

Chromsaures Eisenoxyd. Feuchtes Eisenoxydhydrat löst sich in wässeriger Chromsäure. Die Lösung ist braun, enthält annähernd auf 1 Aeq. Eisenoxyd 4 Aeq. Chromsäure und hinterlässt beim Verdampfen eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche, harzähnliche Masse. Ein basisches Salz ist ein braunes Pulver, welchem schon durch heisses Wasser die Chromsäure entzogen wird (Maus).

Chromsaures Kobaltoxydul. Einfach chromsaures Kali fällt die Kobaltsalze hellrothbraun (Gmelin). Nach Sarzeau und Malaguti ist der Niederschlag: $3CoO, CrO_3 + 4HO$. Das neutrale Salz ist noch nicht untersucht.

Chromsaures Nickeloxydul. Nickeloxydulhydrat und kohlensaures Nickeloxydul werden von wässeriger Chromsäure mit gelbrother Farbe gelöst. Die Auflösung enthält, nach Malaguti und Sarzeau, saures Salz (neutrales?). — Durch wechselseitige Zersetzung von Nickeloxydulsalz und neutralem chromsaurem Kali resultirt ein spaniolfarbiges, basisches, unlösliches Salz von der Formel: $4NiO, CrO_3 + 6HO$. Ammoniakflüssigkeit löst dasselbe leicht, die Lösung giebt gelblich grüne Krystalle, über denen eine blaue Auflösung von Nickeloxydul-Ammoniak steht. Die Krystalle, welche durch Luft und Wasser zersetzt werden, sind chromsaures Nickeloxydul-Ammoniak, entsprechend der Formel: $NiO, CrO_3 + 3H_3N + 4HO$ (Malaguti und Sarzeau).

Zur quantitativen Bestimmung und zur Scheidung des Chroms. — Befindet sich das Chrom in einer Lösung als Oxyd, resp. Chlorid, so fällt man daraus durch Ammoniakflüssigkeit Chromoxydhydrat. Um die grösseren oder kleineren Mengen des Hydrats, welche durch den Ueberschuss des Fällungsmittels in Lösung gehalten werden, abzuscheiden, lässt man die Flüssigkeit nach der Fällung so lange in der Wärme stehen, bis sie sich völlig entfärbt hat. Das Hydrat wird dann auf einem Filter gesammelt, sehr sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel vorsichtig geglüht. Es bleibt Chromoxyd zurück.

Kommt das Chrom in einer Lösung als Chromsäure vor, so kann man daraus entweder durch salpetersauren Baryt, salpetersaures Bleioxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul chromsauren Baryt, chromsaures Bleioxyd oder chromsaures Quecksilberoxydul fällen, oder man kann die Chromsäure zu Chromoxyd desoxydiren, dies fällen und daraus die Menge der Säure berechnen.

Für die Fällung mit Barytsalz und Quecksilbersalz darf die Lösung nicht sauer sein. Ist die Lösung alkalisch, so wird sie mit Salpetersäure neutralisirt. Aus dem erhaltenen chromsauren Baryt kann man

nach gelindem Glühen unmittelbar die Menge der Chromsäure berechnen, in der Voraussetzung, dass keine Spur von Schwefelsäure in der Lösung enthalten war; das chromsaure Quecksilberoxydul, welches mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen wird, hinterlässt geglüht Chromoxyd, woraus sich die Menge der Chromsäure ergiebt.

Die Desoxydation der Chromsäure wird am bequemsten durch Weingeist bewerkstelligt. Man giebt zu der chromsäurehaltigen Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure, oder man übergiesst den unlöslichen, chromsäurehaltigen Körper mit Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure, fügt dann, nach und nach, Weingeist hinzu und erwärmt, wenn nöthig, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat. Auf diese Weise wird z. B. der Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd behandelt, da man aus diesem nicht mit Sicherheit die Menge der Chromsäure berechnen kann.

Die Scheidung der Metalle vom Chrom, welche durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, hat keine Schwierigkeiten, eben so wenig bietet die Scheidung des Chroms von den Alkalien nach dem Mitgetheilten Schwierigkeiten dar. Es ist also vorzüglich die Scheidung des Chroms von den alkalischen Erden und Erden, so wie von denjenigen Metallen zu besprechen, welche gleichzeitig mit ihm durch Schwefelammonium gefällt werden.

Baryt und Strontian werden aus Lösungen, in denen sie neben Chromoxyd vorkommen, durch Schwefelsäure gefällt. Von Kalk und Magnesia lässt sich das Chromoxyd nicht, wie das Eisenoxyd, durch Ammoniak trennen, da in den Niederschlag von Chromoxydhydrat stets beträchtliche Mengen der alkalischen Erden eingehen (S. 99). Ist die Fällung durch Ammoniak bewerkstelligt worden, so muss der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in einem Platintiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geglüht werden, bis die Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure erfolgt ist und die Masse ruhig fliesst. Wenn man mehr kohlensaures als salpetersaures Alkali nimmt, so wird der Tiegel nicht angegriffen (H. Rose). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung neutralisirt und aus derselben durch salpetersaures Quecksilberoxydul chromsaures Quecksilberoxydul gefällt. Diese Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure ist überhaupt einer der besten Wege zur Scheidung des Chromoxyds von den Basen, welche gleichzeitig mit ihm durch Ammoniak gefällt werden, so namentlich auch vom Eisenoxyd.

Von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, auch von Magnesia lässt sich das Chromoxyd durch kohlensauren Baryt trennen. Man giebt zu der Lösung kohlensauren Baryt im Ueberschuss, wodurch nach längerer Zeit das Chromoxyd vollständig gefällt wird.

Befinden sich in einer Lösung Chromoxyd und Thonerde neben

einander, so macht man die Lösung durch einen Ueberschuss von Kalilauge alkalisch, so dass der anfangs entstehende Niederschlag von Chromoxydhydrat und Thonerdehydrat gelöst wird, dann kocht man die alkalische Lösung anhaltend, wodurch sich Chromoxydhydrat ausscheidet, während die Thonerde in Lösung bleibt. Besser ist es indess, den durch Ammoniak gefällten Niederschlag von Chromoxyd und Thonerde mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure aufzulösen und aus der Lösung, welche nun das Chrom als Chromsäure enthält, die Thonerde durch kohlensaures Ammon zu fällen.

Da Chromoxyd und Thonerde durch Schwefelammonium als Oxydhydrate, nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, so ist eine Trennung derselben von den Metallen, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle abgeschieden werden, z. B. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, auch auf die Weise zu bewerkstelligen, dass man den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag mit Kalilauge behandelt, oder dass man durch Zusatz von Kalilauge zu der mit Schwefelammonium zu fällenden Lösung das Niederfallen des Chromoxyds und der Thonerde verhindert.

Zink.

Syn. Spiauter. — Zeichen: Zn. Aequivalent: 32,5 oder 406,5, nach den Untersuchungen von **Axel Erdmann**, bei denen gewogene Mengen von reinem Metall in Oxyd verwandelt wurden, durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes (Berz. Jahresbericht, Bd. 24, S. 131). Auf gleichem Wege hatte früher **Jacquelain** die Zahlen 33,1 oder 413,7 gefunden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 298). **Favre** fand aus Analysen des oxalsauren Zinkoxyds und aus der Menge von Wasserstoff, welche eine gewogene Menge Zink beim Auflösen in Schwefelsäure lieferte, das Aequivalent: 33 oder 412,4 (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 31, S. 279). Das ehemals, nach **Berzelius**, geltende Aequivalent war 32,25 oder 403,226.

Das Zink gehört zu den ziemlich häufig vorkommenden Metallen. Es findet sich nie gediegen. Die wichtigsten Zinkerze sind:

Der **Galmey**, welcher theils kohlensaures Zinkoxyd ist (ZnO, CO_2), und dann wohl auch die Namen edler Galmey oder Zinkspath führt, theils aus wasserhaltigem (auch wasserfreiem) drittelkieselsaurem Zinkoxyd: $2\,(3\,ZnO, SiO_3) + 3\,HO$ besteht (Kieselzinkerz). Der Galmey kommt vorzugsweise im Uebergangsgebirge auf Gängen vor, in Schlesien, am Rhein, in Frankreich und England im Uebergangskalke, oft begleitet von thonigem Brauneisenstein und Bleiglanz.

Die **Zinkblende**, Schwefelzink: ZnS, in meist braunen aber auch

helleren und dunkleren Rhombendodekaëdern, und derb, nierenförmig traubig. Die Blende ist sehr verbreitet, sie kommt vorzugsweise auf Gängen und Lagern im Ur- und Uebergangsgebirge vor, manche Arten derselben sind durch einen bedeutenden Gehalt an Schwefeleisen ausgezeichnet.

Wie das Eisen in seinen Erzen fast stets begleitet ist von Mangan, das Kobalt stets begleitet von Nickel, so hat auch das Zink in seinen Erzen meist das Cadmium zu seinem Begleiter, das heisst, so ist in den Zinkerzen gewöhnlich ein, indess immer nur kleiner Theil des Zinks durch das mit ihm isomorphe Cadmium vertreten.

Obgleich der Galmey unter dem Namen Cadmia schon in den ältesten Zeiten bekannt war und zur Darstellung von Messing benutzt wurde, so lernte man doch erst in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts das Zink in Europa aus seinen Erzen abscheiden. Es kam früher aus dem Oriente nach Europa und scheint zuerst von Paracelsus als ein eigenthümliches Metall erkannt zu sein, wenigstens hat Paracelsus den Namen Zink eingeführt.

Die bei weitem grösste Menge von Zink wird aus dem kohlensauren Zinkoxyde, dem Galmey, dargestellt. In Schlesien sowohl als auf den Gruben der Vieille-Montagne bei Aachen unterscheidet man weissen und rothen Galmey oder weisses und rothes Erz, von denen das letztere reicher ist an Eisenoxydhydrat. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung einiger Galmeysorten wie sie zum Verhütten kommen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zinkoxyd	58,3	42,0	49,0	42,0	39,0
Eisenoxyd	5,0	18,0	20,0	1,5	17,4
Kieselsaure Kalk- u. Thonerde	14,0	20,0		26,0	13,2
Wasser und Kohlensäure .	22,7	20,0	31,0	30,5	30,4

I. Mittlere Zusammensetzung des weissen Galmeys der Vieille-Montagne. II. Mittlere Zusammensetzung des rothen Galmeys der Vieille-Montagne (Regnault). III. Weisser dichter Galmey von der Planetgrube bei Tarnowitz in Schlesien. IV. Weisser dichter Galmey von der Scharley-Grube bei Beuthen in Schlesien. V. Rother dichter Galmey von Marie-Grube bei Miechowitz in Schlesien. (Die letzteren drei analysirt von Gellhorn; Pharm. Centralblatt 1853. S. 291.)

Der den Erzen anhängende Thon fällt ab, wenn dieselben trocknen und längere Zeit an der Luft liegen, wird auch wohl durch Schlämmen entfernt, dann werden die Erze geröstet, um die Kohlensäure und das Hydratwasser auszutreiben und hierauf erfolgt schliesslich die Reduction durch Kohle. Diese kann nicht in Schachtöfen ausgeführt werden, weil das Zink bei der Temperatur, bei welcher es aus dem Oxyde reducirt wird, sich in Dampfgestalt verflüchtigt. In dem Folgenden sollen die verschiedenen Reductions-Vorrichtungen, welche, wie man sieht, Destillations-Vorrichtungen sein müssen, beschrieben werden.

In Schlesien wird die Reduction und Destillation in einer Art von

Muffeln bewerkstelligt deren Form und Einrichtung Fig. 1 und Fig. 2 zeigen. Sie werden über Chablonen aus einem Gemenge von feuerfestem Thon und zerstossenen gebrannten Muffelscherben angefertigt; ihre Länge beträgt 3 Fuss, ihre Höhe $1^1/_2$ Fuss.

Fig. 1.



Fig. 2.



Diese Muffeln stehen in dem gewölbten Zinkofen, zu beiden Seiten einer langen Rostfeuerung auf Bänken, ohngefähr so wie die Glashäfen in einem Glasofen, so dass sie, der Boden ausgenommen, von der Flamme des Brennmaterials umspielt werden. Fig. 3 zeigt die äussere Ansicht des Ofens; Fig. 4 den verticalen Durchschnitt desselben. Meistens ist ein Ofen für 10 Muffeln eingerichtet, 5 zu jeder Seite, und stehen zwei solcher Oefen neben einander. In jede Muffel trägt man mit Hülfe einer halbcylindrischen Schaufel, durch die Oeffnung *c* (Fig. 1 u. 2), welche mit einer Thonplatte verschlossen werden kann, das Gemenge von geröstetem Galmey und kleinen, durch den Rost der Feuerung durchgefallenen, verkohlten Steinkohlenstücken (Cinder). Galmey sowohl als Cinder werden von der Grösse einer Erbse oder etwas grösser genommen und zwar zu gleichen Maassen oder zu 3 Gewichtstheilen der ersteren und 1 Gewichtstheil der letzteren. Sechs bis acht Stunden nach dem Eintragen ist die Destillation in vollem Gange, in 24 Stunden ist sie beendet. Man trägt dann sogleich eine zweite Beschickung ein und erst nach drei Destillationen zieht man die Rückstände durch die Oeffnung *a* (Fig. 1 u. 2) mit einer eisernen Krücke heraus. Diese Rückstände bestehen hauptsächlich

Fig. 3.

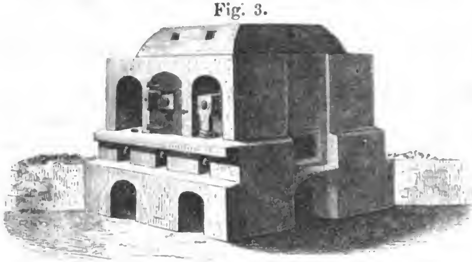
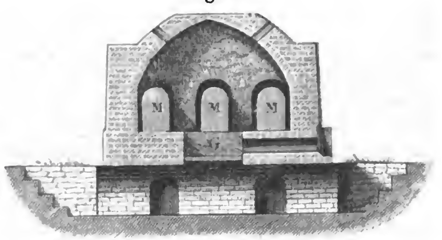


Fig. 4.



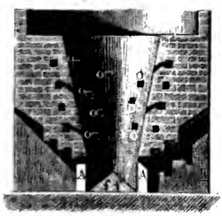
aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Kalkerde und unvollkommen zersetztem Kieselzinkerz, welches dem kohlensauren Zinkoxyd fast immer beigemengt ist. Das destillirende Zink fliesst aus der unteren Oeffnung *d* des Röhrenansatzes der Muffeln aus, und wird in den Räumen *tt* (Fig. 3) aufgefangen. Ein Theil des Zinks verbrennt zu Zinkoxyd und das zu Anfang der Destillation auftretende Oxyd enthält fast alles Cadmiumoxyd des Erzes, da das Cadmium leichter reducirbar und flüchtiger ist als das Zink; es wird zur Gewinnung von Cadmium benutzt (siehe Cadmium). Der calcinirte Galmey giebt ohngefähr 40 Proc. Zink. Die Thüren von Eisenblech, welche die Gewölbe schliessen, in die die Röhrenansätze der Muffeln ausserhalb des Ofens treten, (Fig. 3), dienen zum Schutze gegen Abkühlung und Erstarrung des Zinks in denselben.

Das erhaltene Zink besteht aus zusammenhängenden Tropfen; diese werden in eisernen mit Lehm ausgeschmierten Kesseln umgeschmolzen und das geschmolzene Metall wird dann in erwärmte Formen zu Platten gegossen.

Das Rösten, die Calcination, des Galmeys bewerkstelligt man gewöhnlich auf einer Heerdsohle, welche zwischen zwei Zinköfen liegt und über welche die Feuerluft aus den Oefen theilweise geleitet wird (Mitscherlich, Lehrbuch).

Auf den Hütten der Gesellschaft der Vieille-Montagne röstet man das vorbereitete Erz in conischen Oefen, welche den Kalköfen gleichen (Fig. 5). Die Oefen werden durch zwei seitliche, mit einem Gewölbe überspannte Feuerungen geheizt, die in einen Canal enden, welcher mit 20 Oeffnungen *ooo*, in den Ofen mündet. Die Grösse dieser Oeffnungen beträgt 1 Quadratdecimeter. Unten am Ofen befinden sich zwei rechteckige Oeffnungen *AA* zum Herausziehen des gerösteten Erzes. Zwei gusseiserne Platten *ff*, in einem Winkel von 45° gegeneinander geneigt, theilen die herabsinkende Erzsäule und erleichtern das Herausziehen. Die Calcination ist continuirlich; man schüttet das Erz oben ein, Stücken und Grus gemengt, so dass die Flamme dasselbe gehörig umspielen kann. Der Gewichtsverlust beträgt ohngefähr 25 Proc. Das Brennmaterial ist Steinkohle.

Fig. 5.



Das geröstete Erz wird durch rollende Mühlsteine in ein feines Pulver verwandelt, gesiebt und hierauf in das Reductions-Local gebracht.

Der Reductionsofen besteht aus vier aneinander stossenden Oefen. Jeder dieser Oefen stellt einen gewölbten Raum von 2,6 Meter Höhe dar (*A* Fig. 6 und 7, s. f. S.). Die hintere Seite des Ofens wird von einer Mauer gebildet, welche rückwärts geneigt ist (*bd* Fig. 6); die vordere Seite ist völlig offen (*ac* Fig. 6). Die Feuerung *F* befindet sich unter der Sohle und

die Flamme dringt durch vier Oeffnungen (*oo* Fig. 7) in den Ofen. Oben im Gewölbe sind 2 Canäle *UU* (Fig. 7) vorhanden, welche in einen Schornstein münden. Dieser Schornstein ist in vier Abtheilungen getheilt, von denen jede ihre besondere Klappe *TT* hat (Fig. 7.)

Fig. 6.

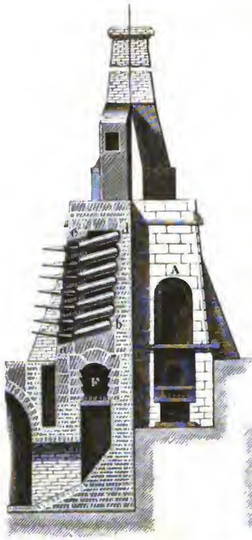
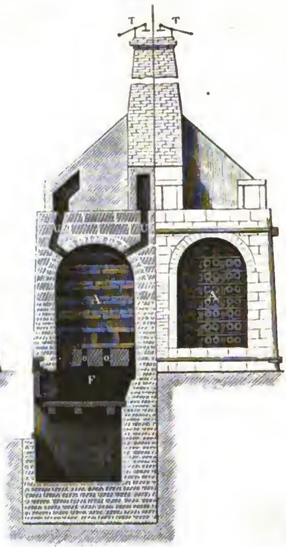


Fig. 7.



Man bringt in jeden Ofen 42 Retorten. Dieselben bestehen aus grossen cylindrischen Röhren von feuerfestem Thone *bd* (Fig. 10), die an dem einen Ende *d* geschlossen sind, und eine Länge von 1,1 Meter, einen Durchmesser von 0,15 Meter im Lichten haben. An jeder dieser

Fig. 8.

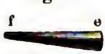


Fig. 9.

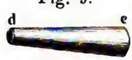
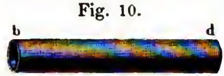


Fig. 10.



Röhren wird ein gusseiserner, 0,4 Meter langer, conischer Vorstoss befestigt, *dc* (Fig. 9), welcher als Condensator dient, und an diesen endlich kommt ein zweiter conischer Vorstoss von Eisenblech *fe* (Fig. 8), in welchem sich, bei *f*, eine nur 2 Centimeter weite Oeffnung befindet.

Die thönernen Röhren kommen in acht Reihen übereinander in den Ofen. Dazu besitzt die hintere Mauer *bd* des Ofens (Fig. 6) acht vorspringende Bänke, auf denen das geschlossene Ende der Röhren auf-

ruht. Auf die vordere offene Seite *ac* des Ofens werden acht gusseiserne Platten gelegt, welche durch Ziegelsteine gehalten werden und welche dazu bestimmt sind das vordere Ende der Röhren aufzunehmen. Man giebt den Röhren eine geringe Neigung nach vorn. Die Oefen werden ununterbrochen 2 Monate lang benutzt, wonach man meist genöthigt ist, sie zu repariren.

Um einen neuen Ofen in Gang zu bringen, beginnt man damit, die vordere, offene Seite desselben mit Ziegelstücken, Röhrenstücken und Mörtel zu schliessen, dann heizt man mehrere Tage lang, mit ganz schwachem Feuer anfangend und dasselbe allmälig bis zur Weissglühhitze steigernd. Nach vier Tagen bringt man die Röhren in den Ofen, indem man nach und nach die vordere interimistische Wand beseitigt und die, vorher bis zum Rothglühen erhitzten Röhren einlegt. Man verschmiert die Fugen, welche zwischen den Röhren und dem Fache bleiben, durch welche sie hindurchgehen, und befestigt endlich den gusseisernen Vorstoss an denselben.

Wenn die Röhren in den Ofen gelegt sind, giebt man anfangs eine kleine Quantität des Gemenges aus Erz und Kohle in dieselben; man vermehrt diese Ladungen allmälig, so dass der Ofen erst nach Verlauf einiger Tage in den normalen Gang kommt. Von diesem Augenblicke an soll nun die Operation näher betrachtet werden.

Das Erz wird in einem hölzernen Kasten unter Zusatz von ein wenig Wasser mit Kohle gemengt. Man nimmt für eine Beschickung der Oefen 500 Kilogr. calcinirten Galmey und 250 Kilogr. trockene, gepulverte Steinkohle. Die Beschickung fängt des Morgens um 6 Uhr an. Man hat vorher aus jeder Röhre den Rückstand von der vorigen Destillation entfernt und das Innere der Röhre und der Vorstösse gereinigt. Das Gemenge wird mit Hülfe von halbcylindrischen Blechschaufeln (Fig. 11) in die Röhren gebracht und zwar werden die unteren Röhren zuerst

Fig. 11.



beschickt. Wenn die Beschickung bewerkstelligt ist, verstärkt man das Feuer. Es entwickelt sich bald eine grosse Menge Kohlenoxydgas, welches an der Mündung der Vorstösse mit blauer Flamme verbrennt. Nach einiger Zeit bekommt die Flamme mehr Glanz; sie wird grünlich weiss und verbreitet einen weissen Rauch. Die Destillation des Zinks beginnt dann; man befestigt sogleich die Blechvorstösse auf den gusseisernen Recipienten. Wie sehr man auch dahin trachten mag, dem Ofen in allen Theilen eine gleiche Temperatur zu geben, die Temperatur bleibt stets im oberen Theile niedriger; deshalb bringt man auch in die oberen Röhren das leichter reducirbare Erz, nämlich das rothe.

Nach 2 Stunden löst der Arbeiter die Blechvorstösse ab und entleert den Inhalt derselben in ein Blechgefäss. Der Inhalt ist ein Staub von Zink und Zinkoxyd, Cadmia genannt; er wird bei späteren Ope-

rationen wieder zugesetzt. Ein Gehülfe nähert dann der Mündung jedes gusseisernen Recipienten einen grossen Löffel von Blech, Fig. 12, während der Arbeiter ein Kratzeisen in den Recipienten einführt und mit dessen Hülfe das destillirte Zink, welches sich im flüssigen Zustande angesammelt hat, herauszieht. Das flüssige Zink ist in dem Löffel mit einer schmutzigen Haut bedeckt, die vorzüglich aus Zinkoxyd besteht. Man entfernt diese sorgfältig und giesst dann das Metall in Platten von ohngefähr 30 bis 35 Kilogr. Gewicht. Sobald das Zink aus den Recipienten gezogen ist, setzt man die Blechvorstösse wieder vor; nach 2 Stunden kann aufs Neue gezogen werden und so fort bis gegen 5 Uhr Abends, wo die Operation beendet ist.

Fig. 12.



Man schreitet dann sogleich zum Reinigen der Röhren für eine neue Beschickung und ersetzt diejenigen Röhren, welche bei der vorhergehenden Destillation unbrauchbar geworden sind. Es werden also in 24 Stunden zwei Destillationen ausgeführt und diese liefern ohngefähr 300 Kilogr. Zink und 15 bis 25 Kilogr. Metallstaub. Der Galmey giebt auf diese Weise etwa 31 Proc. Zink, und es bleiben 11 bis 12 Proc. im Rückstande. Setzt man die Destillation längere Zeit fort und steigert man die Temperatur höher, so kann das Metall fast vollständig erhalten werden, aber die Röhren verbiegen sich dann und werden unbrauchbar. (Regnault.)

In England wird das Zink durch eine sogenannte abwärts gehende Destillation (*destillatio per descensum*) gewonnen. Der englische Zinkofen gleicht fast völlig einem Glasofen, wie Fig. 13 zeigt. Er ist kreisrund. Das Gemenge aus Erz und Kohle kommt in Tiegel *cc*, welche auf eine Erhöhung (Bank) über und zur Seite der in der Mitte befindlichen Feuerung aufgestellt sind. Das Gewölbe, welches die Tiegel und Feuerung überspannt, ist mit Oeffnungen versehen, durch welche man zu den Tiegeln gelangen kann. Der Boden jedes Tiegels hat ein Loch zur Aufnahme einer eisernen Röhre *tt*, welche durch eine in der Sohle des Ofens ausgesparte Oeffnung hindurchgeht. Vor der Beschickung der Tiegel wird die obere Oeffnung dieser Röhren mit einem Holzstöpsel verstopft, welcher, indem er sich während der Operation verkohlt, hinreichend porös wird, um dem Zinkdampf den Durchgang zu gestatten, ohngeachtet er das Erz zurückhält. Auf jeden Tiegel wird ein Deckel sorgfältig auflutirt. Das destillirende Zink verdichtet sich in den eisernen Röhren und fällt in der Form von Tropfen in ein unter dieselben gestelltes Gefäss von Blech. Von Zeit zu Zeit führt man einen Eisenstab in die Röhren, um

Fig. 13.



das Zink, welches sich festgesetzt hat, loszustossen, und so einer Verstopfung der Röhren vorzubeugen.

Verhältnissmässig nur kleine Mengen von Zink werden auch aus der Zinkblende gewonnen, indem man dieselbe so vollständig als möglich röstet, um den Schwefel zu entfernen, und indem man dann das zurückbleibende Gemenge von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd wie den Galmey reducirt. Zuerst wird das Rösten in Haufen ausgeführt, später auf der Sohle eines Flammenofens. — Swindells röstet die Blende unter Zusatz von Kochsalz, wo schwefelsaures Natron und Chloride von Eisen Zink entstehen, laugt mit Wasser aus, gewinnt aus der Lauge zuerst schwefelsaures Natron, fällt dann daraus durch Kalk die Metalloxyde und reducirt diese wie gewöhnlich.

Das in den Handel kommende Zink ist nie vollkommen rein; es enthält meistens Eisen (das schlesische aus den Kesseln, in denen es umgeschmolzen wird), Mangan, Blei, Kupfer, Kadmium, auch Zinn, Arsen, Antimon; selbst Kobalt und Nickel werden als Beimengungen genannt. Die folgenden Analysen käuflicher Zinksorten mögen eine Stelle finden:

	I.	II.	III.
Zink	99,17	99,05	98,76
Blei	0,68	0,27	0,91
Cadmium	—	0,23	0,16
Eisen	0,14	Spur	0,17

I. Von Jacquelin untersucht, II. und III. von Wittstein; österreichisches Zink.

Ueber den Arsengehalt des käuflichen Zinks liegen Untersuchungen von Schäuffele vor. (Pharm. Centralblatt 1850, S. 398). Derselbe fand in einem Kilogramme:

Französischen Zinks	0,00426	Grm. Arsen
Schlesischen Zinks	0,00097	» »
Zink der Vieille-Montagne	0,00062	» »
Zink von Corfali	0,00005	» »

Nach Wackenroder hinterlässt schlesisches Zink beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure 2 Proc. eines schwarzen Pulvers aus Schwefelblei und Kohlensplittern bestehend.

Das käufliche Zink lässt sich zur Darstellung von Zinkpräparaten in den Fällen verwenden, wo eine Entfernung der fremden Metalle auf nassem Wege zu bewerkstelligen ist.

Vollkommen reines Zink kann durch eine wiederholte Destillation des käuflichen Zinks, wie sich schon aus der Gewinnung des Zinks ergiebt, wohl nicht erhalten werden, aber der bei weitem grösste Theil der fremden Metalle lässt sich dadurch entfernen, besonders wenn man den zuerst übergehenden Antheil, welcher Cadmium (und Arsen) enthält, beseitigt, und wenn man die Destillation nicht bis zur Verflüchtigung der ganzen Menge des Zinks fortsetzt. Die Destillation wird aus irdenen oder graphitnen Retorten bei lebhafter Rothglühhitze ausgeführt. Man

muss dabei den Hals der Retorte möglichst perpendiculär herabhängen lassen, und man muss während der Destillation mittelst eines gebogenen Eisendrahtes die in dem Halse sich ansetzenden Metallklumpen fortwährend losstossen, damit sie denselben nicht verstopfen und damit sie in die darunter stehende mit Wasser gefüllte Schale fallen. Wittstein destillirt auf diese Weise, bei Anwendung eines Windofens mit aufgesetztem Dome, 4 Pfund Zink in 2 bis 3 Stunden und erhält $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Pfund reines Product. — Berzelius empfiehlt zur Destillation den Tiegelapparat, welchen man in England zur Gewinnung des Zinks benutzt, mit der Abänderung, dass das Rohr, welches durch den Boden des Tiegels geht, nicht von Eisen, sondern von Thon sei und dass es, wie natürlich, so hoch in den Tiegel hinauftrete, dass nur die Dämpfe des Zinks, nicht das geschmolzene Zink selbst, durch dasselbe gehen können. — Jacquelain destillirt in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffgases, den er durch eine glühende Porzellanröhre leitet, welche das Zink in Schiffchen enthält. Nach Beendigung der Destillation findet sich das Metall im kälteren Theile der Röhre.

Um vollkommen reines Zinkmetall zu erhalten, giebt es kein anderes Mittel, als das auf nassem Wege dargestellte reine Zinkoxyd, mit Kohle gemengt, in einem der eben beschriebenen Destillirapparaten zu reduciren.

Auf die Eigenschaft des Zinks, sich beim Schmelzen mit Schwefel nicht mit diesem zu Schwefelzink zu verbinden, gründet sich eine Methode der Reinigung des käuflichen Zinks, die früher sehr gewöhnlich benutzt wurde, die auch wohl noch jetzt empfohlen wird, die aber ein vollkommen reines Zink nicht liefert. Man rührt das schmelzende Zink mit einem hölzernen, mit Fett bestrichenen und in Schwefel getauchten Stabe um, oder man rührt in dasselbe wiederholt ein Gemenge von Schwefel und Kohle, um die fremden, das Zink verunreinigenden Metalle in Schwefelmetalle zu verwandeln, welche dann von der Oberfläche des Zinks, auf der sie eine Haut bilden, leicht abgezogen werden können. — Zur Entfernung des etwa vorhandenen Arsens lässt Meillet das granulirte Zink schichtenweis mit $^1/_4$ Salpeter in einen Tiegel bringen und allmälig bis zur eintretenden Reaction und zum Schmelzen des Metalls erhitzen.

Das Zink ist ein weisses Metall mit einem Stich ins Bläuliche und besitzt starken Metallglanz. Gegossen ist es auf dem Bruche blätterig krystallinisch. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, also drei und einaxig. (Nöggerath, G. Rose, Pharm. Centralblatt 1852, S. 180.)

Im gewöhnlichen Zustande ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht so zäh, dass es sich ausplätten liesse, sondern es zerbricht in der Richtung der Blätterdurchgänge. Aber das ganz reine Zink lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dünnen Blättchen aushämmern, und das käufliche, unreine Zink wird in der Temperatur zwischen 100° C. und 150° C. hämmerbar und kann dann zu Blech ansgewalzt werden, in welcher Gestalt es eine Reihe der nützlichsten Anwendungen erleidet. Bei

200°C. wird es wieder so spröde, dass es in einem Mörser, welcher diese Temperatur besitzt, zu Pulver zerstossen werden kann. Das specif. Gewicht des gegossenen Zinks ist 6,862, durch Hämmern kann dasselbe auf 7,21 gesteigert werden (Daniell).

Es schmilzt bei 412°C.; in lebhafter Rothglühhitze verdampft es; der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit einer weissen Flamme, welche der des brennenden Phosphors gleicht. Das auf diese Weise gebildete Zinkoxyd, welches höchst feuerbeständig ist, wird von dem Luftstrome mechanisch fortgerissen (*Flores Zinci*, *Lana philosophica*). Wird Zink bei Zutritt der Luft geschmolzen und zum starken Glühen erhitzt, so verbrennt es ebenfalls zu Zinkoxyd, welches von dem schmelzenden Metalle abgenommen werden kann. In der Glühhitze zersetzt das Metall das Wasser.

Das Zink ist ein werthvolles Metall wegen der geringen Neigung desselben, sich an der Luft zu oxydiren. Lässt man Zinkblech an der Luft oder im Wasser liegen, so bedeckt sich die Oberfläche desselben mit einem grauen Anfluge von Suboxyd, welcher das darunter befindliche Metall vor fernerer Oxydation schützt, und welcher sowohl mechanischen als chemischen Einwirkungen anderer Körper besser widersteht als das Metall selbst.

Das Zink löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, indem es Wasserstoff deplacirt; man benutzt es deshalb sehr häufig zur Entwickelung von Wasserstoffgas, so z. B. in den Döbereiner'schen Zündmaschinen. Hierbei ist bemerkenswerth, dass das vollkommen reine Zink von diesen Säuren in Glasgefässen nur sehr schwierig angegriffen wird. Nach Jacquelin bedurften 6 Grm. reines Zink 24 Stunden, um von Schwefelsäure gelöst zu werden. Das Vorhandensein von elektronegativen Metallen in dem käuflichen Zink, so namentlich von Blei, befördert die Wirkung des Zinks auf die Säuren, deshalb löst sich das Zink auch weit leichter in Säuren in Metallgefässen als in Glasgefässen, und sehr rasch in Berührung mit metallischem Platin. Die Wirkung der elektronegativen Metalle zeigt sich sehr deutlich auch bei Anstellung der Arsenprobe von Marsh. Hat man das reine Zink in dem Gasentwickelungsapparate mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so findet oft kaum eine Wechselwirkung Statt; ein einziger Tropfen arsenhaltiger Flüssigkeit ruft aber oft sogleich eine so stürmische Gasentwickelung hervor, dass man dadurch zu grosser Vorsicht ermahnt wird.

In Berührung mit Eisen schützt das Zink das Eisen vor Oxydation durch irgend eine Salzlösung (galvanisirtes Eisen). Daher kommt es aber auch, dass Zinkblech, welches bei Bedachungen mit eisernen Nägeln auf Holz genagelt ist, durch die Säure des Holzes äusserst rasch um den Nagel herum zerstört wird. Es müssen Zinknägel angewandt werden.

Das Zink fällt die meisten anderen Erzmetalle aus ihren Auflösun-

gen, so namentlich Kupfer, Blei, Cadmium, Arsen, und dies ist die Ursache, dass bei der Darstellung von Zinkoxydauflösungen aus unreinem Zink die genannten Metalle nicht mit in Auflösung kommen können, sobald Zink im Ueberschuss vorhanden ist. Wässerige Alkalien greifen das Zink an, besonders wenn es mit Eisen oder Platin zur galvanischen Kette verbunden ist (Runge).

Da das Zink nicht so spröde ist, dass es gepulvert werden kann, und da es sich wegen einer eigenthümlichen Zähigkeit nicht gut feilen lässt, indem es die Feilen verschmiert, so zertheilt man es, wenn nicht Blech-Abfälle zu Gebote stehen, durch die Operation des Granulirens (Körnens). Man giesst es nämlich geschmolzen in einem dünnen Strahle in einen Eimer, welcher kaltes Wasser enthält, dass durch Umrühren mit einem Reissigbesen tüchtig bewegt wird.

Die Prüfung des Zinks auf seine Reinheit fällt ziemlich mit der Prüfung des Zinkoxyds zusammen (siehe unten). Für die Benutzung zur Darstellung reinen Wasserstoffgases, namentlich zu der Arsenprobe nach Marsh, muss es frei sein von Arsen; es muss nämlich das mittelst desselben entwickelte Wasserstoffgas, angezündet, nicht eine Flamme geben, die auf hineingehaltenem Porzellan einen dunklen Fleck hervorbringt. Je weniger Rückstand das Zink beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure hinterlässt, desto reiner ist es im Allgemeinen.

Verbindungen des Zinks.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Zink drei Oxyde. Von diesen ist nur das basische Oxyd: ZnO gehörig bekannt. Als Suboxyd gilt das graue Häutchen, welches das metallische Zink beim Liegen an der Luft überzieht und welches sich beim Schmelzen des Zinks auf der Oberfläche bildet. Ein Superoxyd soll nach Thénard durch Behandeln des Oxydhydrats mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen.

Zinkoxyd. — Formel: ZnO. Aequivalent: 40,52 oder 506,5. In 100: Zink 80,26, Sauerstoff 19,74.

Das Zinkoxyd kann entweder durch Verbrennen des Zinks oder durch Erhitzen des kohlensauren Zinkoxyds dargestellt werden.

Zur Darstellung des Oxyds durch Verbrennen des Zinks legt man einen hessischen Schmelztiegel schräg in einen Windofen, erhitzt ihn, bedeckt, bis zum Glühen, giebt dann reines Zink in denselben und steigert hierauf die Temperatur so weit, dass nach dem Abziehen der auf dem schmelzenden Zinke entstandenen grauen Haut das Zink mit stark leuchtender Flamme zu weissem Zinkoxyd verbrennt, welches man, in dem Maasse als es sich bildet, zur Seite schiebt, auch wohl mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel nimmt, um dem Sauerstoff der atmosphä-

rischen Luft immer neue Flächen des Zinks darzubieten. Dem so erhaltenen Zinkoxyde, welches lockere, leichte, weisse Massen darstellt, sind immer mehr oder weniger Theilchen von metallischem Zinke beigemengt, von denen es durch vorsichtiges Abschlämmen und nochmaliges Glühen getrennt wird. Auf angegebene Weise bereitetes Zinkoxyd ist unter dem Namen *Zincum oxydatum album via sicca paratum* oder *Flores Zinci* officinell. Dass man zur Darstellung dieses Zinkoxyds, wenn dasselbe rein sein soll, nicht das gewöhnliche käufliche Zink anwenden darf, sondern dass man gereinigtes Metall benutzen muss, ergiebt sich aus dem oben Mitgetheilten hinlänglich.

Bei der Darstellung des käuflichen Zinks aus den Zinkerzen und bei dem Schmelzen des Messings verbrennt das theilweis verdampfende Zink zu Zinkoxyd, welches sich als weisse oder graue Masse an den Wänden der Oefen u. s. w. anlegt. Das so entstandene weisse Zinkoxyd wurde früher und wird auch wohl noch jetzt in den Officinen unter dem Namen *Nihil album*, das graue unter dem Namen *Tutia* oder *Tutia alexandrina* aufbewahrt, indess kommen jetzt sehr gewöhnlich für diese beiden Präparate Kunstproducte vor, welche keine Spur von Zinkoxyd enthalten, z. B. Gyps und andere erdige Substanzen.

Das bei dem Ausschmelzen zinkischer Erze, z. B. zinkischer Eisenerze an der Gicht des Ofens durch Oxydation aus dem Zinkdampfe entstandene Zinkoxyd, welches eine gesinterte Masse darstellt, die bisweilen losgebrochen werden muss, führt den Namen Ofenbruch, und wird zur Darstellung von Zink benutzt. Bisweilen erhält man sehr wohl ausgebildete Krystalle von reinem Zinkoxyde aus Oefen, in denen zinkische Erze geschmolzen worden waren.

In neuerer Zeit werden höchst bedeutende Mengen von Zinkoxyd auf den Zinkhütten durch Verbrennung des Zinks dargestellt, und als Zinkweiss zur Verwendung als weisse Farbsubstanz an der Stelle von Bleiweiss in den Handel gebracht.

Die Darstellung des Zinkoxyds aus dem kohlensauren Zinkoxyde, welches, wie die ähnlichen Salze des Kobaltoxyduls, der Magnesia u. s. w. eine Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat ist, ist eine höchst einfache Operation, die sich auf ein hinreichend starkes Erhitzen dieser Verbindung beschränkt, wobei Kohlensäure und Wasser entweichen. Da das kohlensaure Zinkoxyd gewöhnlich für die Darstellung des Zinkoxyds bereitet wird, und da man hierzu einer Zinksalzauflösung bedarf, welche von den fremden Metallen, die das Zink begleiten, vollkommen frei sein muss, so soll die Darstellung einer solchen, um Hinweisungen zu vermeiden, hier mitgetheilt werden. Zuvor mag nochmals gesagt sein, dass Blei, Kupfer, Arsen, Cadmium, Eisen und Mangan die Metalle sind, welche in dem käuflichen Zinke häufig vorkommen, und dass einige Chemiker auch Kobalt und Nickel gefunden haben wollen.

In mit 3 Thln. Wasser verdünnte englische Schwefelsäure trägt man nach

und nach granulirtes Zink oder Abfälle von Zinkblech so lange ein, bis auch bei gelinder Erwärmung keine Reaction mehr stattfindet, wobei man darauf sieht, dass stets oder wenigstens zuletzt Zink im Ueberschusse vorhanden ist. Das überschüssig vorhandene Zink verhindert, dass die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Lösungen ihrer Salze gefällt werden, so namentlich Blei, Kupfer, Arsen und Cadmium, in Auflösung kommen, oder es bewirkt, dass diese Metalle, wenn sie in Auflösung gekommen sein sollten, vollständig wieder abgeschieden werden. Die durch Filtration von dem Rückstande getrennte Auflösung kann daher neben schwefelsaurem Zinkoxyd nur noch Schwefelsäure-Salze von Eisenoxydul und Manganoxydul enthalten, und es ist, wenn die Auflösung sorgfältig bereitet wurde, eine Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas nicht erforderlich.

Um nun aus der Auflösung das Eisen und Mangan zu entfernen, müssen das vorhandene Eisenoxydul und Manganoxydul zuerst in Eisenoxyd und Manganoxyd umgeändert werden, was leicht dadurch geschieht, dass man Chlorwasser zu derselben giebt oder Chlorgas durch dieselbe leitet, bis sie nach Chlor riecht, oder dass man dieselbe nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Chlornatronlösung versetzt, bis der Geruch freies Chlor zu erkennen giebt. Die Abscheidung des hierauf in der Flüssigkeit enthaltenen Eisenoxyds und Manganoxyds wird nun auf dieselbe Weise bewerkstelligt, wie die Abscheidung des Eisenoxyds aus den Auflösungen der Kobalt- und Nickeloxydulsalze. Giebt man nämlich zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Natron, so werden das Eisenoxyd und Manganoxyd vor dem Zinkoxyde abgeschieden, und wenn man daher die Auflösung des kohlensauren Natrons in solcher Menge anwendet, dass auch etwas kohlensaures Zinkoxyd mit niederfällt, dass also der Niederschlag hellbräunlich erscheint, so ist man sicher, dass keine Spur von Eisenoxyd und Manganoxyd in der Auflösung zurückbleibt, besonders wenn man dieselbe einige Zeit mit dem Niederschlage durchrührt und damit mässig erwärmt. Das Niederfallen des Eisenoxyds und Manganoxyds vor dem Zinkoxyde gründet sich, wie wohl kaum bemerkt zu werden brauchte, auf die Eigenschaft der nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzten Oxyde, durch die Oxyde der Magnesiagruppe: RO aus ihren Auflösungen gefällt zu werden und es lässt sich daher natürlich auch die Abscheidung des Eisenoxyds und Manganoxyds durch direct zu der Flüssigkeit gesetztes Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd bewerkstelligen, was in einigen Fällen zweckmässig sein kann. Wären auch Kobalt und Nickel in dem benutzten Zinke enthalten, so würden das in der Auflösung enthaltene Kobaltoxydul und Nickeloxydul (?) durch Chlor, wie das Manganoxydul und Eisenoxydul, höher oxydirt und als Oxyde mit dem Eisenoxyd u. s. w. durch kohlensaures Natron vor dem Zinkoxyde gefällt werden.

Von der eben beschriebenen Methode der Abscheidung des Eisenoxyds wenig abweichend ist die von Wackenroder empfohlene Me-

thode, nach welcher man zu der eisenhaltigen Zinkauflösung eine Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur Entstehung eines ziemlich starken Niederschlages giesst, und dann durch dieselbe so lange Chlorgas hindurchleitet, bis fast alles kohlensaure Zinkoxyd wieder aufgelöst ist, das heisst, bis der Niederschlag eine braune, oder von zurückgebliebenem kohlensauren Zinkoxyde hellbraune Farbe angenommen hat.

Nach der Entfernung des Eisenoxyds aus der Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds kann nun durch kohlensaures Natron aus derselben reines kohlensaures Zinkoxyd gefällt werden. Nach Mohr operirt man hierbei am besten auf folgende Weise. Man bringt eine klare filtrirte Lösung des kohlensauren Natrons (1 Salz, 6 Wasser) in einer Porzellanschale zum Sieden und tröpfelt unter beständigem Umrühren die filtrirte Zinksalzlösung hinzu, so langsam, dass die Flüssigkeit nicht bedeutend unter die Siedhitze kommt und dass der Niederschlag die lockere Gestalt niemals dauernd annimmt. Sollte dies doch geschehen, so hört man mit dem Zugiessen auf und lässt einige Minuten aufsieden. So wird mit dem Eintröpfeln fortgefahren, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach alkalische Reaction zeigt, ein Beweis, dass der grösste Theil des kohlensauren Natrons zersetzt ist; eine vollständige Zersetzung darf nicht stattfinden, es ist unerlässlich, dass kohlensaures Natron im Ueberschuss bleibe.

Nach beendeter Fällung lässt man den Niederschlag sich absetzen, decanthirt die Flüssigkeit, giesst destillirtes Wasser hinzu und kocht noch einmal auf. Dann bringt man den Brei auf ein flaches grosses Filter, lässt ablaufen und beginnt das Aussüssen, wobei man zweckmässig den Niederschlag mit Fliesspapier bedeckt. Nach gehörigem Aussüssen wird der Niederschlag getrocknet; er besteht dann aus 5 Aeq. Zinkoxyd, 2 Aeq. Kohlensäure und 3 Aeq. Wasser.

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass man den Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd, anstatt aus der auf beschriebene Weise bereiteten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, auch mit Hülfe einer Lösung von reinem krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd darstellen kann, und da sich hier das Verhältniss des kohlensauren Natrons zum Zinksalze dem Gewichte nach angeben lässt, so wird der Ungeübte auf diese Weise noch sicherer arbeiten können. Es zersetzen sich genau vollständig gleiche Gewichtstheile krystallisirtes kohlensaures Natron und krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd; da nun das Natronsalz im Ueberschusse bleiben muss, so nimmt man davon etwas mehr.

Das Verfahren, die Zinksalzlösung zu der Natronsalzlösung zu geben, ist zuerst von Schindler empfohlen worden und hat den entschiedensten Vorzug vor dem älteren Verfahren, die Natronsalzlösung zu der Zinksalzlösung zu giessen. Im letzteren Falle fallen nämlich zuerst unlösliche, basische Schwefelsäure-Salze des Zinkoxyds nieder, welche nicht leicht durch einen ferneren Zusatz von Natronsalz zersetzt werden, während im ersteren Falle die Bildung von basischen Salzen ganz unmöglich ist. Die heisse Fällung ist der kalten deshalb vor-

zuziehen, weil bei letzterer der Niederschlag äusserst voluminös wird und dann schwierig auszusüssen ist.

Um nun das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd in reines Zinkoxyd zu verwandeln, wird dasselbe meistens nach vollständigem Trocknen in einen reinen hessischen Tiegel gegeben und dieser, gut bedeckt, zwischen Kohlen so lange mässig erhitzt, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe, in eine Säure gebracht, nicht mehr aufbraust. Mohr hat indess gefunden, dass dies Erhitzen zweckmässiger in einem Glaskolben ausgeführt wird, den man auf einem Triangel oder auf einem Drahtnetze über ein mässiges Kohlenfeuer stellt. Das kohlensaure Zinkoxyd wird dazu zerrieben und durch ein Sieb geschlagen, wonach es dann im Kolben äusserst beweglich, wie eine Flüssigkeit erscheint, und bei häufigem Umschwenken des Kolbens die Kohlensäure und das Wasser äusserst leicht verliert. Schliesslich empfiehlt Mohr, das fertige Präparat nochmals mit Wasser abzureiben und auszusüssen, um Spuren von anhängendem Schwefelsäure-Salz zu beseitigen (Commentar).

Anstatt der Schwefelsäure kann auch Salzsäure zur Darstellung der Zinklösung genommen werden und Wackenroder giebt selbst dem mit Salzsäure bereiteten Präparate den Vorzug.

Das Zinkoxyd ist ein weisses oder sehr schwach gelbliches Pulver. Es ist höchst feuerbeständig und beim Erhitzen citronengelb, erhält aber beim Erkalten die weisse Farbe wieder. Es leuchtet nach dem Glühen einige Zeit lang im Dunkeln. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit blendendem Lichte. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst, es bildet aber mit Wasser ein Hydrat, welches durch Fällen der Auflösung eines Zinksalzes mit, im geringen Ueberschuss angewandter Kalilauge erhalten werden kann. Säuren lösen das Zinkoxyd leicht auf, Kali, Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen besonders das frischgefällte Hydrat sehr leicht.

Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure derselben farblos ist. Sie besitzen einen herben metallischen Geschmack. Die Auflösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise. Kali, Natron und Ammoniak fällen weisses Zinkoxydhydrat, das sich im Uebermaasse des Fällungsmittels leicht auflöst.

Kohlensaures Kali oder Natron erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd ist.

Kohlensaures Ammon verhält sich ebenso, löst aber, im Uebermaasse zugesetzt, den Niederschlag leicht auf (Unterschied von Cadmiumoxyd).

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen des schwefelsauren Zinkoxyds oder Chlorzinks kein Schwefelzink; in neutralen Lösungen dieser Salze entsteht ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, jedoch erfolgt nicht vollständige Abscheidung des Zinks. Aus einer Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd fällt Schwefel-

wasserstoff das Zink vollständig als Schwefelzink, auch wenn dieselbe freie Essigsäure in beträchtlicher Menge enthält (Scheidung des Zinks vom Nickel und Mangan).

Schwefelammonium erzeugt in den Auflösungen aller Zinksalze einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, der in Essigsäure und Kalilauge unlöslich ist.

Blutlaugensalz fällt die Lösungen weiss.

Die Prüfung des officinellen Zinkoxyds ergiebt sich im Allgemeinen aus dem Mitgetheilten. Es muss ein lockeres, weisses oder gelbliches Pulver darstellen, welches, in Wasser gerührt, diesem keine stark alkalische Reaction ertheilt, und aus welchem Wasser überhaupt nichts aufnimmt (das vom Zinkoxyde abfiltrirte Wasser ist mit Barytsalz- und Silbersalzlösung auf Schwefelsäure-Salze und Chloride zu prüfen [schwefelsaures Natron, Chlornatrium, von unvollständigem Auswaschen]). — Es muss sich in Salpetersäure und Salzsäure vollständig, und zwar ohne Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydgas auflösen (kohlensaures Zinkoxyd, metallisches Zink). — Die Auflösung in Salpetersäure darf durch Chlorbariumlösung und Silberlösung nicht oder doch nur wenig getrübt werden (basisch schwefelsaures Zinkoxyd, basisches Chlorzink). — In der mit Salzsäure bereiteten Lösung darf Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringen (Kupfer-, Blei-, Cadmiumoxyd u. s. w.). — Schwefelsäure in beträchtlicher Menge zu derselben gesetzt, darf keine weisse Trübung erzeugen (Bleioxyd). — Blutlaugensalz in hinreichender Menge zugegeben, muss einen rein weissen, nicht bläulichen Niederschlag hervorbringen, Rhodankalium darf die Lösung nicht roth färben (Eisenoxyd), und Schwefelammonium muss einen weissen, nicht schmutzigen oder dunklen Niederschlag erzeugen. — Nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelammonium aus der Auflösung darf oxalsaures Kali in der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Salzsäure angesäuert, zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und mit Ammoniak wieder übersättigt ist, keinen Niederschlag hervorbringen (Kalk), und ebenso wenig darf, nachdem der durch oxalsaures Kali etwa entstandene Niederschlag entfernt worden, in der Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron ein Niederschlag hervorgebracht werden (Magnesia).

Man hat viele Versuche angestellt, um zu ermitteln, von welchem Körper die gelbliche Färbung herrührt, die das Zinkoxyd häufig, aber nicht immer zeigt. Als Resultat hat sich ergeben, dass weder Eisenoxyd, noch Cadmiumoxyd, noch Manganoxyd immer die Ursache dieser Färbung sind, dass dieselbe also von einer noch unbekannten Ursache herrührt. Wahrscheinlich ist eine gelbliche Farbe dem bei hoher Temperatur ausgeglühten Zinkoxyde eigenthümlich.

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Phosphor.

Schwefelzink. Zinksulfuret; Formel: ZnS. In 100: Zink 67, Schwefel 33.

Das Schwefelzink kommt in der Natur vor und führt den mineralogischen Namen Zinkblende (S. 132). Dieselbe ist gelb bis dunkelbraun, krystallisirt in Formen, welche dem regulären Systeme angehören, und hat das specif. Gewicht 3,9 bis 4. Sie enthält fast stets Schwefeleisen und zwar um so mehr, je dunkler die Farbe; auch Schwefelcadmium fehlt wohl selten. Genth erkannte unter den Producten des Kupferschieferhüttenprocesses von der Friedrichshütte bei Riechelsdorf blättrig krystallinische, rauchgraue bis graulichschwarze, demantglänzende Massen, von 3,78 specif. Gewicht als Zinkblende.

Zink und Schwefel schmelzen nicht zu Schwefelzink zusammen; der Schwefel verdampft, ehe sich das Vereinigungsstreben der beiden Elemente äussert (S. 140). Wenn man aber Zinkspähne mit Zinnober in einer Retorte rasch und stark erhitzt, so entsteht Schwefelzink unter einer Detonation, wie sie beim Erhitzen von brennbaren Körpern mit Salpeter stattfindet, und das Quecksilber destillirt über. Ebenso detonirt das Zink heftig, wenn man es, gefeilt oder in Spähnen, mit Kaliumsupersulfuret erhitzt (Berzelius). — Beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, sowie von Zinkoxyd in einem Strome Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelzink, auch bildet sich dasselbe beim Glühen von trocknem schwefelsauren Zinkoxyd mit Schwefel und mit Kohle, aber die Zersetzung ist hier unvollständig.

Das Verhalten der Zinksalzlösungen gegen Schwefelwasserstoff ist schon oben besprochen worden. Aus den Lösungen der Salze mit starken Säuren schlägt Schwefelwasserstoff nur einen Theil des Zinks als Schwefelzink nieder, die dann frei gewordene Säure verhindert die weitere Fällung; nach Zusatz von essigsaurem Alkali oder aus der Lösung der Essigsäure-Salze erfolgt aber vollständige Fällung, eben so scheiden die auflöslichen Sulfurete und Sulfhydrate das Zink vollständig als Schwefelzink ab.

Das gefällte Schwefelzink ist weiss, leicht löslich in den stärkeren Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Durch Erhitzen wird es gelblich, und diese Farbe besitzt auch das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelzink. Völlig frei von Oxyd kann es nur durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas erhalten werden. Die Zinkblende, das krystallisirte Schwefelzink, wird von Säuren nur schwierig angegriffen, auch durch Rösten nur sehr langsam zersetzt. Schmelzender Salpeter oxydirt sie leicht und völlig.

Durch Erhitzen von trocknem schwefelsaurem Zinkoxyd unter Wasserstoffgas erhielt Arvedson ein strohgelbes Oxysulfuret.

Selenzink. Mit Selen vereinigt sich das Zink beim Zusammen-

schmelzen nur an der Oberfläche, es erhält einen schwefelgelben Ueberzug; erhitzt man aber Zink in Selendampf, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion. Beim Behandeln des Selenzinks mit kalter verdünnter Salpetersäure scheidet sich das Selen ab.

Phosphorzink. Durch Aufwerfen von Phosphorstücken auf schmelzendes Zink resultirt ein bleigraues, metallglänzendes, etwas dehnbares Phosphorzink, dass beim Hämmern und Feilen nach Phosphor riecht (Pelletier). — Glüht man 6 Thle. Zinkoxyd, 6 Thle. Phosphorsäure und 1 Thl. Kohlenpulver in einer Retorte heftig, so sublimirt ein silberweisses, metallglänzendes Phosphorzink, und ein solches wird auch erhalten bei der Destillation von 2 Thln. Zink und 1 Thl. Phosphor aus einer beschlagenen gläsernen Retorte (Berzelius). — Erhitzt man Chlorzink gelinde in einem Strome Phosphorwasserstoffgas, so entsteht langsam ein schwärzliches, metallglänzendes Phosphorzink, das beim Behandeln der Masse mit Wasser zurückbleibt und von Salzsäure nicht aufgelöst wird (H. Rose).

Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorzink. Zinkchlorür. Formel: ZnCl. In 100: Zink 47,8, Chlor 52,2.

Das Chlorzink ist in der Rothglühhitze flüchtig, so dass es sublimirt und destillirt werden kann. Man erhält es durch Erhitzen von Zinkspähnen in trocknem Chlorgase, wobei die Vereinigung unter Funkensprühen erfolgt. Ferner: durch Erhitzen von 2 Thln. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. gefeiltem Zink in einer Retorte; durch Destillation des ausgetrockneten wasserhaltigen Chlorzinks (siehe unten), sowie durch Destillation eines Gemenges aus gleichen Theilen schwefelsaurem Zinkoxyd und Kochsalz und eines Gemenges aus 1 Thl. Zinkoxyd und 2 Thln. Salmiak, wobei die Vorlage gewechselt werden muss.

Das Chlorzink erstarrt in der Vorlage zu einer weisslich durchscheinenden Masse, welche früher Zinkbutter (*Butyrum Zinci*) genannt wurde. Es schmilzt leicht, schon einige Grade über dem Siedepunkte des Wassers. Aus der Luft zieht es äusserst begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Auch in Alkohol ist es sehr leicht löslich und man erhält aus der gesättigten Auflösung kleine Krystalle, welche eine Verbindung von 2 Aeq. Chlorzink mit 1 Aeq. Alkohol sind (Graham).

Eine wässerige Auflösung von Chlorzink ensteht beim Behandeln von Zink mit Salzsäure. Um sie aus käuflichem Zink rein zu erhalten, hat man im Allgemeinen zu verfahren, wie es Seite 143 beschrieben worden ist. Die Lösung kann nicht ohne Zersetzung zu erleiden, bei Zutritt der Luft, zur Trockne verdampft werden, es entstehen, indem Wasser zerlegt wird, Salzsäure und Zinkoxyd, von denen erstere entweicht, letzteres mit dem unzersetzten Chlorür ein basisches Chlorid bildet (siehe unten), aus welchem bei anfangender Glühhitze wasserfreies

Chlorid abdestillirt. Die eingedampfte Lösung hält sich selbst bei sehr hoher Temperatur flüssig und wird deshalb als Bad benutzt, um Substanzen auf einer bestimmten hohen Temperatur zu erhalten (Chlorzinkbad). Aus einer zur Syrupsdicke verdampften und mit etwas concentrirter Salzsäure erhitzten Lösung sollen, nach Schindler, octaëdrische Krystalle von $ZnCl + HO$ erhalten werden.

Die rohe Lösung von Chlorzink, wie man sie durch Auflösen von Zink in roher Salzsäure erhält, wird jetzt häufig zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen benutzt, um diese vor der Zerstörung durch Feuchtigkeit und Organismen zu schützen. Die Schwellen kommen auf kleinen Wagen in grosse, liegende, eiserne Cylinder; diese werden dann, mittelst einer kräftigen, durch eine Dampfmaschine betriebenen Luftpumpe luftleer gepumpt, um die Luft aus den Poren des Holzes zu entfernen; hierauf lässt man die Chlorzinklösung in die Cylinder treten und befördert das Eindringen derselben durch Anwendung eines Druckes von 6 bis 8 Atmosphären.

Verbindungen des Chlorids mit dem Oxyde, sogenannte basische Chloride oder Oxychloride sind in ziemlicher Menge zu erhalten und vorzüglich von Schindler untersucht worden. Kocht man eine Lösung von Chlorzink mit Zinkoxyd, oder fällt man dieselbe mit einer unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich die im Wasser schwerlösliche Verbindung: $ZnCl + 3ZnO + 4HO$ ab, welche bei 100° C. 2 Aeq. Wasser verliert. — Giebt man zu der Chlorzinkauflösung so viel Ammoniak, dass der entstandene Niederschlag theilweise wieder gelöst wird, oder behandelt man Chlorzink-Ammoniak mit Wasser, so entsteht die Verbindung: $ZnCl + 6ZnO + 10Aq.$, ein weisses Pulver, aus welchem bei 100° C. 4 Aeq. Wasser weggehen (Kane). — Uebergiesst man die eingedampfte Lösung von Chlorzink, aus welcher Salzsäure abgedampft ist und welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, mit Wasser, so bleibt die Verbindung: $ZnCl + 9ZnO + 3HO$ als zartes weisses Pulver zurück, indem sich Chlorzink löst. Dieselbe basische Verbindung resultirt nach Kane, wenn man die Chlorzinklösung mit Kalilauge bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, sie enthält dann aber 14 Aeq. Wasser.

Chlorzink-Ammoniak. Leitet man zu einer heissen concentrirten Lösung von Chlorzink Ammoniakgas oder giebt zu derselben concentrirte Ammoniakflüssigkeit, bis der entstandene Niederschlag sich völlig wieder löst, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung: $ZnCl + 2H_3N + HO$ in glänzenden zarten Schuppen oder Blättchen aus Bei 150° C. entlässt diese Verbindung das Wasser und die Hälfte Ammoniak, so dass $ZnCl, H_3N$ zurückbleibt. Verdampft man die Mutterlauge von jener Verbindung, so schiessen glasglänzende quadratische Säulen derselben Verbindung mit $^1/_2$ Aeq. Wasser an: $2(ZnCl, H_3N) + HO$. Erhitzt man alle diese Verbindungen bis zum Schmelzen, so erstarren sie nach dem Erkalten zu einer gelben gummiähnlichen Ver-

bindung: $2 ZnCl + H_3N$, welche sich unverändert destilliren lässt (Kane). In dieselbe Verbindung verwandelt sich nach Persoz das Chlorzink, wenn man es erwärmt der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt.

Ammonium-Zinkchlorür (Chlorzink-Chlorammonium, Chlorzink-Salmiak): $AmCl, ZnCl + HO$, krystallisirt beim Verdunsten der sehr concentrirten gemischten Lösungen der beiden Chloride in wasserhellen Säulen, die scharf metallisch schmecken und in feuchter Luft zerfliessen. — Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat lösen sich in verdünnter Salmiaklösung, und diese Lösung giebt ebenfalls das Doppelsalz. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Chlorzink erhielt Hautz leicht lösliche, fast zerfliessliche Krystalle des Doppelsalzes: $AmCl, 2 ZnCl + 4 HO$, isomorph mit dem Mangansalze (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 287).

Die concentrirte Auflösung des Chlorzink-Salmiaks, wie sie erhalten werden kann durch Auflösen von 3 Loth Zink in starker Salzsäure und Zusetzen von 3 Loth Salmiak zu der Lösung, erleidet seit einiger Zeit eine ausgedehnte Anwendung beim Löthen, beim Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen und für ähnliche Zwecke (Löthwasser). Sie reinigt nämlich die Oberfläche der Metalle bei gelinder Wärme äusserst leicht und vollständig von Oxyd und veranlasst so die Ausbreitung des flüssigen Metalls auf dem starren. Das Oxyd zersetzt den Salmiak und das enstandene Chlorid wird von dem flüssigen Chlorzink aufgelöst. Wenn man galvanoplastische Abformungen, z. B. von Holzschnitten, auf der Rückseite mit dem leichtflüssigen Rose'schen Metalle ausgiesst, um ihnen die gehörige Festigkeit zu geben, so zeigt sich die fragliche Wirkung des Löthwassers im hohen Grade auffallend. Das geschmolzene Metall, welches man ohne das Löthwasser in alle Ecken und Vertiefungen zu bringen, vergebens sich bemühen würde, dringt bei dessen Anwendung mit der grössten Leichtigkeit und Schnelle überall hin. Sollen Kupfer und Eisen mit Blei oder Zinn überzogen werden, so bringt man die letzteren geschmolzen nebst dem Löthwasser auf jene, und verbreitet sie mittelst eines Strohwisches.

Es existirt auch ein dem Ammoniumsalze entsprechendes: Kalium-Zinkchlorür: $KaCl, ZnCl + HO$.

Bromzink: $ZnBr$. Glühendes Zink verwandelt sich im Bromdampfe in Bromzink. Eine Lösung des Salzes wird durch Behandeln von Zink mit wässeriger Bromwasserstoffsäure erhalten. Sie giebt beim Verdampfen, wo sie wahrscheinlich theilweise zersetzt wird, wie die Chlorzinklösung, nur schwierig Krystalle, erstarrt meistens zu einer sehr zerfliesslichen Masse. In höherer Temperatur sublimirt sich aus dieser, beim Ausschluss der Luft, wasserfreies Bromzink in weissen Nadeln, die leicht schmelzen und an der Luft rasch zerfliessen, auch in Weingeist und Aether löslich sind. — Ein warme Lösung von Bromzink in concentrirter Ammoniakflüssigkeit giebt beim Erkalten und Verdunsten oc-

taëdrische Krystalle von Bromzink-Ammoniak: $ZnBr + H_3N$, welche durch Wasser in Bromammonium und Zinkoxyd zerfallen (Rammelsberg).

Jodzink: ZnJ. Fein zertheiltes Zink und Jod vereinigen sich direct zu farblosem, schmelzbarem, beim Erhitzen in Nadeln sublimirendem Jodzink, dass bei Zutritt der Luft Jod ausgiebt mit Zurücklassung von Zinkoxyd. Eine wässerige Lösung der Verbindung wird leicht erhalten, wenn man zerkleinertes Zink mit Jod und Wasser digerirt, bis zur Entfärbung. Dieselbe giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure wasserfreie Cubo-Octaëder, welche an der Luft zerfliessen und leicht zersetzt werden. Man hat die Lösung zur Darstellung von Jodkalium anstatt der Lösung des Eisenjodürs benutzt. Sie löst noch ebenso viel Jod auf, als sie enthält, so dass die so entstehende braune Flüssigkeit als Zweifach-Jodzink: ZnJ_2 betrachtet werden kann.

Jodzink-Ammoniak. Jodzink absorbirt ohngefähr 3 Aeq. Ammoniakgas, indem es sich in ein weisses lockeres Pulver verwandelt. Die Verbindung wird durch Wasser unter Ausscheidung von Zinkoxyd zersetzt. — Löst man Jodzink in Ammoniakflüssigkeit und lässt man die Lösung verdunsten, so schiessen stark glänzende, 2gliedrige, platte, rechtwinklige vierseitige Prismen an, welche $ZnJ + 2H_3N$ sind und welche, wie die vorhergehende Verbindung, durch Wasser zerlegt werden (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 48, S. 152).

Mit den Jodalkalimetallen bildet das Jodzink Doppelsalze, welche aus der concentrirten Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure in Krystallen erhalten werden können, die leicht zerfliessen. Das Ammoniumsalz ist AmJ, ZnJ, das Kaliumsalz KaJ, 2ZnJ, das Natriumsalz NaJ, $2ZnJ + 3HO$. Mit Jodbarium entsteht das ebenfalls zerfliessliche Salz: BaJ, 2ZnJ (Rammelsberg).

Fluorzink, ZnFl, ist in Wasser schwer löslich, leichter löslich in wässeriger Flusssäure, und diese Lösung giebt beim Verdampfen weisse undurchsichtige Massen (Berzelius). Mit Fluorkalium und Fluoraluminium bildet es krystallinische Doppelsalze: KaFl, ZnFl und ZnFl, Al_2Fl_3 (Berzelius).

Borfluorzink: ZnFl, BFl_3. Die Auflösung von Zink in Borfluorwasserstoffsäure liefert beim Abdampfen eine zerfliessliche Salzmasse (Berzelius).

Kieselfluorzink, 3ZnFl, $2SiFl_3$, ist leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt säulenförmige Krystalle, welche 21 Aeq. Wasser enthalten (Berzelius).

Cyanzink: ZnCy. — Das Cyanzink ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver. Das Vereinigungsstreben des Zinks zum Cyan ist bedeutend. Zinkoxyd mit wässeriger Blausäure digerirt, verwandelt sich in Cyanzink. — Aus den Auflösungen der Zinksalze mit stärkeren Säuren fällt wässerige Blausäure kein Cyanzink, weil dasselbe von diesen Säuren gelöst, das heisst, zersetzt wird, aber aus einer Auflösung von

essigsaurem Zinkoxyd oder, was dasselbe ist, einer mit essigsaurem Kali vermischten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd schlägt wässerige Blausäure Cyanzink nieder (Wöhler). Da selbst die freie Essigsäure etwas auflösend auf das Cyanür wirkt, so kann man dieselbe, bei der Bereitung des Präparats nach diesem Verfahren, durch Alkali abstumpfen. — Durch die löslichen Cyanüre, z. B. durch Cyankalium oder Cyanammonium, wird Cyanzink aus allen Zinksalzlösungen niedergeschlagen; es ist indess wahrscheinlich, dass der so entstandene Niederschlag stets geringe Mengen jener Cyanüre enthält. Bette fällt zur Darstellung der Verbindung, welche als Medicament angewandt worden ist, eine Lösung von 18 Thln. reinem schwefelsaurem Zinkoxyd in 48 Thln. Wasser mit einer Auflösung von Cyanammonium, die durch Destillation von 17 Thln. Blutlaugensalz, 17 Thln. Schwefelsäure, 32 Thln. Wasser und Auffangen des Destillats in einer Vorlage, worin 24 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,97 specif. Gewicht und 8 Thle. Wasser befindlich sind, erhalten worden ist.

Das Cyanzink verflüchtigt sich, nach Rammelsberg, beim Erhitzen in sehr hoher Temperatur zum Theil (bis 25 Proc.) und der bleibende schwarze Rückstand hat noch die Zusammensetzung des Cyanzinks (Paracyanzink). Säuren lösen es unter Freiwerden von Blausäure, auch Alkalien nehmen es auf, indem Doppelcyanüre und Verbindungen von Zinkoxyd mit den Alkalien entstehen. Mit den löslichen Cyanüren geht es lösliche Verbindungen ein. Säuren scheiden aus diesen zuerst Cyanzink, indem sie nur das alkalische Cyanür zerlegen, in grösseren Mengen zugesetzt, lösen sie aber auch das Cyanzink, das heisst, zersetzen sie auch dies (vergl. Bd. II, 2, S. 773).

Die Lösung des Cyanzinks in Ammoniakflüssigkeit giebt, nach Corriol und Berthemot, beim Verdampfen rhombische Prismen, welche an der Luft verwittern und durch Wasser unter Ausscheidung von Cyanzink theilweise zersetzt werden, also wahrscheinlich Cyanzink-Ammoniak sind. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, geben sie Cyanammonium mit Zurücklassung eines cyanhaltigen Rückstandes. Bei Luftzutritt geglüht, lassen sie Zinkoxyd. Gmelin führt die Verbindung als Cyan-Zink-Ammonium (Ammonium-Zinkcyanür) auf und hält sie für gleich mit der durch Auflösen von Cyanzink in Cyanammonium und Verdampfen resultirenden Verbindung.

Kalium-Zinkcyanür: KaCy, ZnCy. — Zur Darstellung dieser, von L. Gmelin entdeckten Verbindung löst man Cyanzink in Cyankalium-Lösung, oder Zinkoxyd (auch kohlensaures Zinkoxyd) in einer mit Blausäure versetzten Lösung von Cyankalium oder kohlensaurem Kali. Das Verhältniss muss ein solches sein, dass die Flüssigkeit nur schwach nach Blausäure riecht und kaum alkalisch reagirt; man kann 40 Thle. (1 Aeq.) Zinkoxyd und 69 Thle. (1 Aeq.) kohlensaures Kali in Wasser bringen und unter häufigem Umschütteln so lange Blausäure zu-

setzen, bis der Geruch derselben nicht mehr verschwindet und das Oxyd gelöst ist.

Aus der auf die eine oder andere Weise entstandenen Lösung scheidet sich das Salz, beim Verdunsten derselben, in bald wasserhellen, bald trüben wasserfreien Octaëdern aus. Es ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser; die Lösung, welche etwas alkalisch reagirt, riecht nach Blausäure; Säuren fällen daraus erst Cyanzink, ein Ueberschuss derselben löst aber auch dies auf. Nach Rodgers fällt Weinsäure aus der Lösung des Salzes Weinstein, so dass also wohl eine Verbindung: HCy, ZnCy gelöst bleiben muss. Schwefelwasserstoff schlägt aus der Lösung des Salzes nur wenig Schwefelzink nieder (Gmelin). In Metallsalzlösungen entstehen durch die Lösung des Salzes häufig Niederschläge, welche Verbindungen oder Gemenge von Cyanzink mit anderen Cyanüren sind. Der in Kobaltsalzlösungen erzeugte Niederschlag ist ziegelroth, der in Nickelsalzlösungen hervorgebrachte grauweiss (Gmelin). Aus Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerde-Lösungen wird aber, unter Entweichen von Blausäure, nur Oxydhydrat gefällt. — Eine Lösung von Cyankalium löst metallisches Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Natrium-Zinkcyanür: NaCy, 2 ZnCy + 5 HO, schiesst aus der concentrirten Lösung in weissen glänzenden Blättchen an, welche bei 200° C. wasserfrei werden. Die Lösung wird wie die des Kaliumsalzes erhalten (Rammelsberg).

Barium-Zinkcyanür: BaCy, 2 ZnCy, wird durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Baryt mit einer Lösung von Kalium-Zinkcyanür als weisser, in Wasser schwer löslicher, pulveriger Niederschlag erhalten. Samselius giebt an, dass bei der Fällung Blausäure frei werde und dass der Niederschlag eine Verbindung von Baryt mit Cyanzink sei.

Zink-Eisencyanür: 2 ZnCy, FeCy (Ferrocyanzink: Zn_2 (Cy_3 Fe). Der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in der Lösung eines Zinksalzes hervorbringt, ist diese Verbindung, nach Schrödter 3 Aeq. Wasser enthaltend. Das Blutlaugensalz darf nicht im Ueberschusse vorhanden sein, weil sonst davon in den Niederschlag eingeht. Man mischt die kochenden Lösungen von 60 Thln. (1 Aeq.) Blutlaugensalz mit 83 Thln. (2 Aeq.) Zinkvitriol und wäscht aus (Schindler). Um das Eingehen von Blutlaugensalz in den Niederschlag zu vermeiden, empfiehlt Berzelius das Wasserstoff-Eisencyanür zur Bereitung desselben. Verdünnte Säuren wirken nur wenig auf die Verbindung, ebenso nicht Ammoniakflüssigkeit. — Nach Mosander ist der durch (überschüssiges?) Blutlaugensalz in Zinklösung entstehende schleimige Niederschlag: (2 KaCy, FeCy) + 3 (2 ZnCy, FeCy) + 12 aq.

Zink-Eisencyanür-Ammoniak. In der verdünnten Lösung eines Zinksalzes, welche mit Ammoniakflüssigkeit bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages vermischt worden ist, entsteht auf Zusatz von Blutlaugensalz nach einigen Augenblicken ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher nach Bunsen 2 (2 ZnCy, FeCy)

$+ 3 H_3N + 2$ aq. ist. Er verträgt eine Temperatur von 100°, ohne zersetzt zu werden, in höherer Temperatur giebt er Wasser und Cyanammonium.

Zink-Eisencyanid: $3 ZnCy, Fe_2Cy_3$. Der bräunlich gelbe Niederschlag, welcher durch rothes Blutlaugensalz in einer Zinksalzlösung hervorgebracht wird, ist diese Verbindung. Sie löst sich leicht in Ammoniak und Ammoniaksalzen (Gmelin, Wittstein).

Rhodanzink: $ZnRn$ oder ZnC_2NS_2. Das Salz ist in Wasser und Weingeist löslich, und kann durch Sättigen von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd und Abdampfen der Lösung dargestellt werden. Die Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit giebt, wenn sie unter bisweiligem Ersetzen des verflüchtigten Ammoniaks verdampft wird, beim Erkalten glänzende rhombische Prismen von Rhodanzink-Ammoniak: $ZnRn + H_3N$. Sie werden durch Wasser zersetzt (Meitzendorff).

Zinknitroprussid. Die Lösung eines Nitroprussids giebt mit einer Zinksalzlösung einen lachsrothen Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist (Playfair).

Sauerstoffsalze des Zinkoxyds.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Wasserfrei: ZnO, SO_3. — Aequivalent: 80,52 oder 1006,5. In 100: Zinkoxyd 50,32, Schwefelsäure 49,68. — Wasserhaltig, krystallisirt, Zinkvitriol (weisser Vitriol, weisser Galitzenstein, Kupferrauch): $ZnO, SO_3 + 7 HO$ oder $ZnO, SO_3 + HO + 6$ aq. — Aeq. 143,52 oder 1794. In 100: Zinkoxyd 28,24, Schwefelsäure 27,87, Wasser 43,89.

Der Zinkvitriol findet sich, als secundäres Erzeugniss, in Gruben, wo Blende (Schwefelzink) oder blendehaltige Erze vorkommen, theils krystallisirt oder krystallinisch, theils in dem Grubenwasser aufgelöst. Er wird für die Benutzung in den Gewerben aus der Zinkblende dargestellt, so unter anderen aus den blendehaltigen Erzen des Rammelsberges. Man röstet die Erze vorsichtig in Haufen, wobei sich aus dem Schwefelzink schwefelsaures Zinkoxyd bildet, laugt mit Wasser aus, wirft in die Lauge, um sie concentrirter zu machen, nochmals geröstetes Erz, lässt sie durch Absetzen klären, verdampft sie in bleiernen Pfannen und bringt sie, wenn sie krystallisationsfähig, in hölzerne Fässer. Die angeschossenen Krystalle werden in kupfernen Kesseln in ihrem Krystallwasser geschmolzen, die Flüssigkeit wird durch Abschäumen von den Unreinigkeiten befreit, eingedampft, hierauf in hölzerne Tröge gegeben, umgerührt und die fast erkaltete Salzmasse in Mulden oder Formen gedrückt, in denen sie zu einer weissen, dem Hutzucker ähnlichen Masse erhärtet. Der so gewonnene Zinkvitriol ist keineswegs rein; er enthält neben dem schwefelsauren Zinkoxyde Schwefelsäure-Salze von Eisenoxydul und Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Magnesia und Kalk.

Wittstein fand in dem Vitriol von Goslar: Zinkoxyd 15,00, Magnesia 5,10, Manganoxydul 3,24, Eisenoxydul 0,30, Schwefelsäure 34,04, Wasser 47,00.

Zur Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds sind alle nöthigen Data schon oben Seite 143 beim Zinkoxyd gegeben worden. Man löst Zink in verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht auf, dass das Zink im Ueberschusse vorhanden ist, behandelt die filtrirte Flüssigkeit, wie am angeführten Orte gesagt worden, mit Chlorwasser, Chlorgas oder Chlornatron, um das Eisenoxydul und Manganoxydul in Oxyde umzuändern, und entfernt diese dann durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Zinkoxyd, — wozu man das unreine, aus einem Theile der Flüssigkeit selbst durch kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Zinkoxyd im feuchten Zustande benutzen kann, — oder durch Zusetzen von kohlensaurem Natron. Die reine Lösung wird hierauf zur Krystallisation verdampft. Wenn man die Umänderung des Eisenoxyduls und Manganoxyduls in Oxyde durch Chlorwasser oder Chlorgas bewerkstelligt, und wenn man dann zur Abscheidung dieser Oxyde kohlensaures Zinkoxyd benutzt, so enthält die Lösung nur schwefelsaures Zinkoxyd, wenn man aber mit Chlornatron und kohlensaurem Natron operirt, so befinden sich natürlich in der Flüssigkeit etwas schwefelsaures Natron und Chlornatrium, die bei der Krystallisation in der Mutterlauge zurückbleiben, was zu beachten ist.

Aus einer Auflösung des käuflichen Zinkvitriols können das Kupfer, Cadmium u. s. w. durch Digestion derselben mit metallischem Zink, und das Eisen und Mangan durch Behandeln mit Chlor und Zinkoxyd auf angegebene Weise entfernt werden. Die Lösung enthält dann neben schwefelsaurem Zinkoxyd nur Schwefelsäure-Salze von Kalk und Magnesia, von denen besonders das letztere, wegen der Isomorphie, wohl nicht vollständig durch Krystallisation getrennt werden kann.

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser in farblosen geraden rhombischen Prismen (zwei und zweigliedrig). Erfolgt die Krystallisation langsam, z. B. durch allmäliges langsames Verdunsten des Wassers der Auflösung, so sind die Krystalle sehr gross, erfolgt aber die Krystallisation aus einer sehr concentrirten Auflösung oder stört man den Krystallisationsprocess durch vorsichtiges Umrühren, so erhält man kleine nadelförmige Krystalle, welche im Aeussern ganz dem im Handel kommenden Bittersalze gleichen, mit welchem der Zinkvitriol isomorph ist. Die Krystalle besitzen einen herben metallischen Geschmack, und verwittern in trockner Luft ein wenig. Bei 100° C. verlieren sie 6 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent, das Halhydratwasser (Graham), entweicht erst in höherer Temperatur, aber es ist schwierig, das Salz völlig wasserfrei zu erhalten, ohne dass nicht etwas Schwefelsäure ausgetrieben wird. In starker Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt, indem Zinkoxyd

zurückbleibt und die Schwefelsäure theils unzersetzt entweicht, theils in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt.

100 Thle. Wasser lösen, nach Poggiale:

	wasserfreies Salz.	krystallisirtes Salz
bei 10° C.	48,36	138,21
» 20° C.	53,10	161,5
» 30° C.	58,50	191,0
» 50° C.	68,75	263,8
» 100° C.	95,60	653,6

Die so sehr gesteigerte Löslichkeit in höheren Temperaturen beruht darauf, dass das krystallisirte Salz schon bei mässigem Erwärmen in dem Krystallwasser schmilzt. Absoluter Weingeist löst nur Spuren des wasserfreien Salzes, wässeriger Weingeist löst mehr.

Glüht man das wasserfreie Salz schwach mit überschüssiger Kohle, so entweichen Schwefligsäuregas (2 Vol.) und Kohlensäuregas (1 Vol.) und es bleibt Zinkoxyd gemengt mit Kohle, aus welchem Gemenge in höherer Temperatur Zink abdestillirt (Gay-Lussac). Man kann also durch Rösten der Zinkblende und Erhitzen der gerösteten Masse mit Kohle metallisches Zink erhalten. Erhitzt man das Gemenge aus schwefelsaurem Zinkoxyd und Kohle rasch bis zum Weissglühen, so entweichen Schwefligsäuregas und Kohlenoxydgas, und es bleibt Schwefelzink. Durch Wasserstoffgas wird das Salz in ein Oxysulfuret verwandelt.

Der Zinkvitriol wird besonders in den Kattundruckereien und als Zusatz zu den Oelen bei der Bereitung von Firniss benutzt, er dient zur Darstellung mehrerer Zinkpräparate und wird selbst als Arzneimittel (namentlich zu Augenwässern) angewandt.

Bei der Prüfung des Zinkvitriols ist die Verwendung desselben zu berücksichtigen. Der gewöhnliche käufliche Zinkvitriol enthält, wie schon oben erwähnt, neben schwefelsaurem Zinkoxyd noch viele andere Schwefelsäure-Salze, deren Gegenwart indess für die meisten Anwendungen in der Technik nicht schädlich ist. Der in den Officinen als Arzneimittel vorräthige Zinkvitriol muss vollkommen rein sein. Er muss ungefärbt sein, sich in Wasser vollständig auflösen. Die Auflösung darf durch Galläpfelaufguss nicht violett gefällt, durch Rhodankaliumlösung nicht roth gefärbt werden; durch Blutlaugensalz muss sie weiss, nicht bläulich und durch Schwefelwasserstoffammoniak ebenfalls weiss, nicht dunkel gefällt werden (Eisen); nach dem Ansäuern mit etwas Schwefelsäure darf Schwefelwasserstoff in derselben keinen Niederschlag hervorbringen (Kupfer, auch Cadmium; weisse Trübung kann von Eisenoxyd herrühren); nach Entfernung des Zinks aus derselben, durch Schwefelwasserstoffammoniak, dürfen in der abfiltrirten Flüssigkeit nicht Kalk und Magnesia enthalten sein, was, wie beim Zinkoxyd angegeben wurde, zu ermitteln ist.

Das schwefelsaure Zinkoxyd kann sich, ausser mit 7 Aeq. Wasser

noch mit verschiedenen anderen Mengen Wassers verbinden. Es gleicht in dieser Beziehung im Allgemeinen den damit isomorphen Schwefelsäure-Salzen von Magnesia, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. Ueber 30°C. krystallisiren aus der Lösung des Salzes schiefe rhombische Säulen, welche 6 Aeq. Wasser (40,2 Proc.) enthalten, und erhitzt man das Salz mit 7 Aeq. Wasser allmälig, so entlässt es bei 52°C. 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in ein trübes Aggregat von Krystallen des Salzes mit 6 Aeq. Wasser. — Ein Salz mit 5 Aeq. Wasser (36 Proc.) resultirt, nach Kühn, durch Kochen von feingepulvertem Zinkvitriol mit Weingeist von 0,856 specif. Gewicht. Es bildet sich hierbei ein Brei, welcher zu einer harten krystallinischen Masse gesteht. Denselben Wassergehalt soll, nach Schindler, die Krystallrinde zeigen, welche sich beim Verdampfen der Zinkvitriollösung bei 40 bis 50°C. bildet, und nach Pierre enthalten die aus einer Lösung bei 35°C. anschiessenden Krystalle ebenfalls 5 Aeq. Wasser (Pharm. Centralbl. 1846. S. 410). — Kocht man das Pulver von Zinkvitriol mit absolutem Weingeist, so entsteht ein körniges Pulver eines Salzes mit 2 Aeq. Wasser (18,3 Proc.), und versetzt man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich dasselbe aus. — Die Verbindung mit 1 Aeq. Wasser bleibt, wie schon oben angegeben, zurück, wenn man den Zinkvitriol längere Zeit bei 100° C. erhält; sie entsteht ferner, wenn man dies Salz ins Vacuum bei 20° C. über Schwefelsäure stellt, und scheidet sich aus der kochenden gesättigten Lösung des Salzes beim Erkalten in Krystallkörnern ab (Graham). Nach Graham soll das Wasser aus dieser Verbindung erst über 205°C. entweichen.

Basische Schwefelsäure-Salze vom Zinkoxyd sind mehrere gekannt. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol, indem halb saures Salz (zweifach basisches): $2 ZnO, SO_3$ entsteht, das nicht krystallisirt (Schindler). — Verdunstet die Lösung des vorhergehenden Salzes langsam in einem Gefässe mit enger Mündung, so scheiden sich daraus lange, zarte, vierseitige Nadeln von viertelsaurem Salze (vierfach basischem): $4 ZnO, SO_3$ aus, welche 10 Aeq. Wasser enthalten (Schindler). Glüht man Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht man den Rückstand aus oder kocht man eine Zinkvitriollösung mit Zinkoxyd oder Zink, so erhält man beim Erkalten der Lösungen ebenfalls viertelsaures Salz, aber von geringerem Wassergehalte. Es erscheint als feine Krystallschuppen, die sich nach dem Trocknen wie Talk anfühlen lassen (Kühne, Schindler). — Das schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak, $ZnO, SO_3 + H_3N$, lässt beim Uebergiessen mit Wasser sechstelsaures Salz: $6 ZnO, SO_3$, als weisses Pulver zurück, das 10 Aeq. Wasser enthält (Kane). — Wird die Lösung des halbsauren Salzes mit vielem Wasser verdünnt, so lässt sie achtelsaures Salz, $8 ZnO, SO_3$ fallen, das nach dem Trocknen ein lockeres Pulver darstellt (Schindler). — Die Niederschläge, welche Kalilauge in der

Auflösung von Zinkvitriol hervorbringt, sind ebenfalls basische Salze von, je nach der Menge des Alkalis, wechselnder Zusammensetzung.

Alle basischen Schwefelsäure-Salze des Zinkoxyds erleiden durch Erhitzen die Veränderung, dass sich nachher durch Wasser neutrales Salz ausziehen lässt, während Zinkoxyd zurückbleibt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Schwefelsaures Zinkoxyd und Ammoniak können sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Wasserfreies schwefelsaures Zinkoxyd absorbirt $2\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak, so dass also $2(ZnO, SO_3) + 5 H_3N$ entsteht, ein weisses Pulver, das von Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd gelöst wird. — Leitet man in eine heiss gesättigte Auflösung von Zinkvitriol Ammoniak bis zum Wiederauflösen des entstehenden Niederschlages, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung: $ZnO, SO_3 + H_3N + HO$ in stärkemehlähnlichen Körnern ab, die bei längerem Schmelzen das Wasser entlässt, und durch Wasser unter Abscheidung von sechstelschwefelsaurem Zinkoxyd zersetzt wird. (Siehe oben.) — Verdunstet die erwähnte ammoniakalische Lösung an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, so setzen sich daraus Krystalle von: $ZnO, SO_3 + 2 H_3N + 4 HO$ ab, welche beim Trocknen schnell verwittern, indem sie 2 Aeq. Wasser verlieren, und über 27°C. noch 1 Aeq. Wasser entlassen. Die dann bleibende Verbindung: $ZnO, SO_3 + 2 H_3N + HO$ giebt bei vorsichtigem Schmelzen eine gummiartige Masse von: $ZnO, SO_3 + H_3N + HO$, welche nach fortgesetztem Schmelzen wasserfrei wird (Kane. S. oben). — Die Niederschläge, welche durch eine grössere oder geringe Menge von Ammoniak in der Lösung von Zinkvitriol entstehen, enthalten ebenfalls Zinkoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak. Kocht man eine heiss mit Ammoniak übersättigte Auflösung von Zinkvitriol, bis sie nicht mehr nach Ammoniak riecht, so ist der entstandene Niederschlag: $4 ZnO, SO_3 + 2 H_3N + 4 HO$, also eine wasserhaltige Verbindung von viertelschwefelsaurem Zinkoxyd mit Ammoniak (Schindler).

Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali und schwefelsaures Zinkoxyd-Ammon. Das schwefelsaure Zinkoxyd bildet wie die übrigen Schwefelsäure-Salze der Magnesiagruppe, Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammon, welche 6 Aeq. Wasser enthalten. Die Angabe von Pierre, dass darin 7 Aeq. Wasser vorkämen (Pharm. Centralbl. 1846. S. 410), ist von Graham widerlegt (a. a. O. S. 507), oder Pierre hat andere, nicht mit dem Magnesiasalz etc. isomorphe Salze vor sich gehabt (vergl. auch Berzelius Jahresbericht Bd. 27, S. 136).

Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron: $NaO, SO_3 + ZnO, SO_3 + 4 HO$. Das in feuchter Luft zerfliessliche Salz ist durch die Art und Weise seiner Bildung interessant. Es entsteht, nach Graham, nämlich nur, wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und zweifach schwefelsaurem Natron zusammenmischt und zur

Krystallisation bringt, indem sich gleichzeitig schwefelsaures Wasser mit Constitutionswasser (die Schwefelsäure von 1,78 specif. Gewicht) bildet und in der Flüssigkeit bleibt:

$$\begin{matrix} HO,SO_3 + NaO,SO_3 \\ ZnO,SO_3 + HO \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} HO,SO_3 + HO \\ ZnO,SO_3 + NaO,SO_3 \end{matrix}$$

Karsten giebt indess an, dasselbe auch aus den concentrirten Lösungen der beiden neutralen Salze erhalten zu haben; werden die Lösungen der beiden Salze aber stark erhitzt und rasch abgekühlt, so entsteht das Doppelsalz nicht.

Das schwefelsaure Zinkoxyd kann natürlich mit den isomorphen Schwefelsäure-Salzen von Magnesia, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul etc. in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. Eine Auflösung von Zinkvitriol und Eisenvitriol giebt, wenn das letztere Salz darin mehr als 15 Proc. von dem ersteren beträgt, Krystalle von der Form des Eisenvitriols, wenn die Menge geringer ist, Krystalle von der Form des Zinkvitriols. — Pierre giebt an, ein Salz: $MgO,SO_3 + ZnO,SO_3 + 14\,HO$, durch Krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur in schönen rhombischen Prismen, die sich durch Druck in sehr feine Nadeln zertheilten (!), erhalten zu haben. Das über 35° C. krystallisirte Salz enthielt nur 10 Aeq. Wasser. — Ein Salz: $NiO,SO_3 + ZnO,SO_3 + 13\,HO$ krystallisirt in smaragdgrünen langen schiefen rhombischen Prismen (Pharm. Centralbl. 1846, S. 410 u. 412).

Schwefelsaure Zinkoxyd-Thonerde. Nach Kane lässt sich ein Zinkalaun erhalten, dessen Zusammensetzung der des gewöhnlichen Alauns entspricht.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd: ZnO,S_2O_5. Die durch wechselseitige Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryt und Zinkvitriol erhaltene Lösung des Salzes giebt schwierig undeutliche, leicht lösliche Krystalle, welche $ZnO,S_2O_5 + 6\,HO$ sind. Die Lösung enthält nach dem Kochen schwefelsaures Zinkoxyd (Heeren). — Aus einer Lösung des Salzes in concentrirter Ammoniakflüssigkeit schiessen beim Erkalten kleine Säulen von $ZnO,S_2O_5 + 2\,H_3N$ an, die durch Wasser zersetzt werden (Rammelsberg).

Schwefligsaures Zinkoxyd: ZnO,SO_2. Vertheilt man Zinkoxyd in Wasser und leitet man Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit, so löst sich entweder Alles auf, oder es schlägt sich ein Theil des entstandenen Salzes als schwerlösliches Pulver nieder. Die kleinen Krystalle des Salzes verwandeln sich an der Luft in Schwefelsäure-Salz, sind in Wasser schwer löslich, löslich in schwefliger Säure, unlöslich in Alkohol. Sie geben beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen Wasser und schweflige Säure und hinterlassen einen Rückstand von schwefelsaurem Zinkoxyd, Zinkoxyd und Schwefelzink. Rammelsberg fand das Salz zusammengesetzt nach der Formel: $2\,(ZnO,SO_2) + 5\,HO$. Nach Fordos und Gélis, Muspratt, Koene, ist das Salz aber: $ZnO,SO_2 + 2\,HO$.

Muspratt stellte dasselbe dar durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in schwefliger Säure und Verdampfen der Auflösung.

Wenn man Zink in Wasser bringt und Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit leitet, so wird das Metall erst grau und matt, die Flüssigkeit aber allmälig intensiv gelb, und es scheidet sich schwefligsaures Zinkoxyd in weissen Flocken aus. Nach 8 bis 11 Stunden, rascher beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit entfärbt, und hat eine Menge prismatischer Krystalle von schwefligsaurem Zinkoxyd abgesetzt, so wie dann auch die Flocken krystallinisch geworden sind. Durch Concentration der Lösung in einer Retorte, wobei sich viel Schwefligsäuregas entwickelt, erhält man noch mehr Krystalle. Neben dem schwefligsauren Zinkoxyd entsteht bei der Einwirkung von Zink auf schweflige Säure unterschwefligsaures Zinkoxyd (vergl. Bd. II, 2, S. 761), von welchem sich jenes Salz, da es in Alkohol unlöslich ist, durch Weingeist trennen lässt (Fordos und Gélis; Koene). Ueber das Specielle dieser Einwirkung s. II. 1. S. 242; ferner Pharm. Centralbl. 1844. S. 370 (Fordos und Gélis), 1845. S. 129, auch Pogg. Annal. Bd. 63, S. 245 und 431 (Koene), auch Berzelius' Jahresb. Bd. 24. S. 159 und 162.

Unterschwefligsaures Zinkoxyd: ZnO, S_2O_2. — Durch wechselseitige Zersetzung von Zinkvitriol und unterschwefligsaurem Baryt entsteht eine Lösung des Salzes — ferner, aber schwierig, wenn man zu in Wasser vertheiltem, gefälltem Schwefelzink schweflige Säure leitet (Rammelsberg; $2 ZnS$ und $3 SO_2$ können geben $2[ZnO, S_2O_2]$ u. S). — Neben schwefligsaurem Zinkoxyd bildet sich das Salz, wie bei schwefligsaurem Zinkoxyd erwähnt, beim Auflösen von Zink in wässeriger schwefliger Säure. Ersteres Salz krystallisirt aus, und kann durch Alkohol vollständig entfernt werden. Nach Berzelius lässt sich das schwefligsaure Zinkoxyd in der Lösung, durch Digestion derselben mit Schwefel in unterschwefligsaures verwandeln. Aus der alkoholischen Lösung scheidet wasserhaltiger Aether das Salz als eine ölige Flüssigkeit ab, die im Vacuo zu einer gummiartigen Masse eintrocknet (Koene). An der Luft zerfliesst es und wird oxydirt. Nach Fordos und Gélis zersetzt sich die concentrirte Lösung allmälig, es scheidet sich Schwefelzink aus, und die Flüssigkeit enthält trithionsaures Zinkoxyd (z. B. $2[ZnO, S_2O_2] = ZnS$ u. ZnO, S_3O_5. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 291). In höherer Temperatur zerfällt das Unterschwefligsäure-Salz in der Lösung, indem sich wahrscheinlich ebenfalls zuerst Trithionsäure-Salz bildet, in Schwefel, schweflige Säure, Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd. (Siehe übrigens oben bei dem schwefligsauren Zinkoxyd.) — Wird die Lösung des unterschwefligsauren Zinkoxyds mit Ammoniak erhitzt und dann Weingeist zugegeben, so scheiden sich, nach Rammelsberg, zarte Krystalle von $ZnO, S_2O_2 + H_3N$ aus.

Trithionsaures Zinkoxyd. Siehe das vorige Salz.

Selensaures Zinkoxyd: ZnO, SeO_3. Das Salz mit 7 Aeq. Wasser ist isomorph mit dem Zinkvitriol. Nach Mitscherlich existiren

noch Salze mit 2 und mit 6 Aeq. Wasser, das erstere soll über 30°C., das letztere zwischen 20° und 15°C. krystallisiren (Berzelius' Lehrbuch).

Selenigsaures Zinkoxyd: ZnO, SeO_2. Das neutrale wasserhaltige Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Krystallmehl, welches beim Erhitzen Wasser ausgiebt, schmilzt, in hoher Temperatur selenige Säure entlässt, indem ein basisches Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässeriger seleniger Säure zu einem sauren Salze.

Zink wirkt auf selenige Säure anders als auf schweflige Säure; es wird Selen reducirt, es entsteht Selenzink, und die Lösung giebt beim Verdampfen im Vacuo nach längerer Zeit grosse gelbe Krystalle von vierfach-saurem Salze: $ZnO, 4SeO_2 + 3HO$ ($ZnO, SeO_2 + 3[HO, SeO_2]$). Das Salz ist luftbeständig, farblos, in Wasser löslich. Die Lösung reagirt stark sauer, lässt beim Erhitzen neutrales Salz fallen und enthält dann selenige Säure. Erhitzt man die Krystalle des Salzes bei 30° oder 46°C., so erfolgt dieselbe Zersetzung (Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 63, S. 279).

Salpetersaures Zinkoxyd: ZnO, NO_5. — Zinkoxyd, kohlensaures Zinkoxyd und Zink werden leicht von Salpetersäure gelöst. Bei Anwendung von Zink erhält man Stickoxydulgas, wenn die Salpetersäure verdünnt ist. Aus der sehr concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in zerfliesslichen, auch in Weingeist löslichen, vierseitigen Prismen, welche 6 Aeq. Wasser enthalten (Graham, Millon, Pierre). Schindler giebt den Wassergehalt zu 7 Aequivalent an. Nach Pierre schmelzen sie bei 50°C. in ihrem Krystallwasser und geben dasselbe bei 105° in einem trocknen Luftstrome vollständig ab (Pharm. Centralbl. 1846, S. 411). Nach Graham entlassen sie bei 100°C. 3 Aeq. Wasser, die anderen 3 Aeq. erst, wenn gleichzeitig Salpetersäure anfängt wegzugehen. Es scheinen mehrere basische Salpetersäure-Salze von Zinkoxyd zu existiren (Schindler. Berzelius' Jahresbericht Bd. 12, S. 149).

Kohlensaures Zinkoxyd. — Das neutrale Salz: ZnO, CO_2 (in 100: Zinkoxyd 64,8, Kohlensäure 35,2); kommt in der Natur vor, bisweilen 6gliedrig krystallisirt (Zinkspath, Galmei, S. 132). Es ist das zur Gewinnung des Zinks am häufigsten benutzte Zinkerz. Die Zinkblüthe, welche sich vom Zinkspath dadurch unterscheidet, dass sie beim Erhitzen Wasser ausgiebt, entspricht, nach Smithson, der Formel $ZnO, CO_2 + 2(ZnO, HO) + HO$ (in 100: Zinkoxyd 71,2, Kohlensäure 12,9, Wasser 15,9), ist also drittel kohlensaures Zinkoxyd. Eine ähnliche Verbindung erhielt Wöhler aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Natronlauge beim Stehen an der Luft, wo sie sich in Folge der Anziehung von Kohlensäure in kleinen glänzenden Krystallen ausschied (Pogg. Annal. Bd. 28, S. 615).

Die Niederschläge, welche durch neutrale kohlensaure Alkalien in den Lösungen der Zinksalze hervorgebracht werden, sind sämmtlich basische Salze, das heisst Verbindungen von kohlensaurem Zinkoxyd und

Zinkoxydhydrat. Das Verhältniss zwischen Kohlensäuresalz und Hydrat ist sehr verschieden, je nach der Concentration der Lösungen, der Temperatur bei der Fällung und je nachdem die kohlensauren Alkalien im Ueberschusse angewandt werden oder nicht. Auch ändert sich das Verhältniss beim Trocknen, indem das Wasser Kohlensäure austreibt. Wir haben darüber eine neuere Arbeit von H. Rose (Pogg. Annal. Bd. 85, S. 107; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 210), aus welcher nur das Folgende hier mitgetheilt werden mag

Bei Anwendung concentrirter Lösungen gleicher Aequivalente von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Zinkoxyd bildet sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung: $2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + 4 HO$; bei Anwendung verdünnter Lösungen die Verbindung: $ZnO, CO_2 + (2 ZnO, HO)$. Beim Trocknen der Niederschläge in höherer Temperatur (100° C.) ändert sich die Zusammensetzung. Aus sehr verdünnten heissen Lösungen wurden Niederschläge erhalten, die der letzteren Verbindung sich näherten.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von kohlensaurem Natron und kalter Fällung resultirte die Verbindung: $4 (ZnO, CO_2) + 7 (ZnO, HO) + 7 HO$, welche bei 100° C. getrocknet zu: $5 (ZnO, CO_2) + 9 (ZnO, HO)$ ward. Etwas warm gefällt und bei 100° getrocknet, wurde als Resultat wiederholter Darstellungen im Grossen die Verbindung: $ZnO, CO_2 + ZnO, HO$ erhalten.

Mohr giebt an, dass der auf die Weise, wie es oben bei Zinkoxyd angegeben ist, dargestellte Niederschlag die Verbindung: $2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO)$ sei, und Lefort erhielt aus kochenden Lösungen gleicher Aequivalente Zinksalz und kohlensauren Natrons constant die Verbindung: $3 (ZnO, CO_2) + 5 (ZnO, HO) + HO$ (Pharm. Centralbl. 1847, S. 446).

Mittelst überschüssigem zweifach kohlensauren Kali und bei kalter Fällung erhielt H. Rose die Verbindung: $2 (ZnO, CO_2) + 3 HO$, also neutrales wasserhaltiges Salz, welche ausgewaschen und an der Luft getrocknet zu $4 (ZnO, CO_2) + 5 HO$ ward und in höherer Temperatur immer mehr Wasser entliess. Auch Schindler hatte schon früher auf diese Weise das neutrale Salz erhalten. Aeltere Arbeiten über kohlensaures Zinkoxyd sind von Schindler (Geiger's Magazin Bd. 36, S. 43; Pharm. Centralbl. 1832, S. 166) und von Wackenroder (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 2, S. 151). Vergleiche auch Berzelius, Jahresbericht Bd. 12, S. 150 und Bd. 15, S. 181; ferner Lefort a. a. O.

Kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak. Tröpfelt man Chlorzinklösung in Ammoniakflüssigkeit und setzt man dann zu der ammoniakalischen Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak, so scheiden sich beim Verdunsten des Ammoniaks sternförmig gruppirte Krystalle der Verbindung aus (Wöhler). Sie sind unlöslich in Wasser, riechen nach Ammoniak, zerfallen zu einem Pulver, das beim Erhitzen Ammoniak und Wasser ausgiebt. — Aus einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in koh-

lensaurem Ammoniak erhielt Favre, bei sehr langsamem Verdunsten, rectanguläre Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln, welche der Formel $2 (ZnO, CO_2) + H_3N$ entsprachen. Schreibt man die Formel $ZnO, CO_2 + H_3ZnNO, CO_2$, so bezeichnet sie eine Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd und kohlensaurem Zinkammoniumoxyd. Durch Wasser wird das Salz zerlegt, an der Luft bleibt es unverändert, beim Erhitzen kann man daraus ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak (H_3N, CO_2) erhalten (Pharm. Centralbl. 1844, S. 441).

Kohlensaures Zinkoxyd-Natron. Metallisches Zink löst sich beim Kochen in einer Auflösung von kohlensaurem Natron unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Nach einigen Tagen setzt sich das Doppelsalz auf dem ungelösten Zinke in kleinen, farblosen, glänzenden, harten, in Wasser unlöslichen Tetraëdern und Octaëdern ab, aus denen Wasser nach dem Glühen kohlensaures Natron auszieht (Wöhler). Auch Deville erhielt nach einem, bei dem Magnesiasalze II. 2, S. 491 beschriebenen Verfahren ein Doppelsalz von kohlensaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron der Formel: $8 (ZnO, CO_2) + 3 (NaO, CO_2) + 8 HO$ entsprechend und meint, dass dasselbe möglicherweise mit dem Wöhler'schen Salze identisch sei (Pharm. Centralbl. 1852, S. 219).

Kohlensaures Zinkoxyd-Kali. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in Kalilauge soll, nach Kane, wenn sie aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, das Doppelsalz $KaO, CO_2 + ZnO, CO_2 + 2 HO$ als weisses Pulver absetzen. Beim gelinden Erhitzen soll dasselbe die basische Verbindung $3 (KaO, CO_2) + 3 ZnO, CO_2$ hinterlassen, der Wasser 2 Aeq. kohlensaures Kali entzieht, so dass $KaO, CO_2 + 3 ZnO, CO_2$ bleibt (Berzelius' Lehrbuch). Deville erhielt das Doppelsalz: $3 (2 ZnO, CO_2) + 4 (KaO, 2 CO_2) + 8 HO$ (siehe vorhergehendes Salz).

Ueberchlorsaures Zinkoxyd: ZnO, ClO_7. — Zerfliessliches, schwierig krystallisirendes, auch in Weingeist lösliches Salz. Direct oder durch wechselseitige Zersetzung von überchlorsaurem Baryt und Zinkvitriol oder von Kieselfluorzink und überchlorsaurem Kali zu erhalten. Man verwandelt im letzteren Falle das aus 5 Thln. Zinkvitriol niedergeschlagene kohlensaure Zinkoxyd in Kieselfluorzink und vermischt die Lösung mit 4 Thln. überchlorsaurem Kali.

Chlorsaures Zinkoxyd: ZnO, ClO_5. — Wie das Ueberchlorsäure-Salz zu erhalten. Die Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure, nach Wächter, eine krystallinische, zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Salzmasse, 6 Aeq. Wasser enthaltend. Hinterlässt in hoher Temperatur reines Zinkoxyd.

Chlorigsaures Zinkoxyd: ZnO, ClO_3. Nicht dargestellt.

Unterchlorigsaures Zinkoxyd: ZnO, ClO. Leitet man durch Wasser, worin Zinkoxyd suspendirt ist, Chlorgas, so entstehen Chlorzink und unterchlorigsaures Zinkoxyd, welche sich nicht trennen lassen. Die Auflösung von Zinkoxydhydrat oder kohlensaurem Zinkoxyd

in unterchloriger Säure wirkt entfärbend und wird beim Verdampfen zersetzt.

Bromsaures Zinkoxyd: ZnO, BrO_5. Direct oder durch wechselseitige Zersetzung darzustellen. Krystallisirt in Octaëdern, welche 6 Aeq. Wasser enthalten. Die Krystalle werden von gleichen Theilen Wasser gelöst, sie verwittern über Schwefelsäure im Vacuo, geben beim Erhitzen in hoher Temperatur Brom und Sauerstoff mit Zurücklassung von Zinkoxyd. — Die Lösung des Salzes in Ammoniak giebt bei freiwilligem Verdunsten kleine prismatische Krystalle von bromsaurem Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO, BrO_5 + H_3N + 3HO$. Sie werden an der Luft feucht und gelb und dunsten Brom ab. Wasser zersetzt dieselben, es löst sich bromsaures Ammoniak und Zinkoxydhydrat bleibt zurück. Beim gelinden Erhitzen werden sie zischend zersetzt und dabei hin und her getrieben (Rammelsberg).

Jodsaures Zinkoxyd: ZnO, JO_5. — Schwerlösliches Salz. Vermischt man eine Auflösung von 1 Aeq. Zinkvitriol mit der Auflösung von 1 Aeq. jodsaurem Natron und dampft man in gelinder Wärme zur Trockne, so löst Wasser aus dem Rückstande schwefelsaures Natron mit Zurücklassung von jodsaurem Zinkoxyd. Das Salz, welches 2 Aeq. Wasser enthält, tritt als ein weisses krystallinisches Pulver auf, erfordert 114 Thle. kaltes und 76 Thle. heisses Wasser, um gelöst zu werden. — Die Auflösung des Salzes in Ammoniak liefert beim Verdunsten oder auf Zusatz von Alkohol geschobene Säulen oder ein krystallinisches Pulver von jodsaurem Zinkoxyd-Ammoniak, welches, nach Rammelsberg, der Formel: $3(ZnO, JO_5) + 4H_3N$ entspricht. Es entlässt an der Luft Ammoniak und wird durch Wasser zersetzt.

$_c$Phosphorsaures Zinkoxyd. Beim Vermischen verdünnter heisser Lösungen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Zinkoxyd (letzteres Salz im Ueberschuss?) scheiden sich glänzende Blättchen des Salzes: $2ZnOHO, {}_cPO_5 + 2HO$ aus. Sie entlassen unterhalb der Schmelzhitze des Zinks 2 Aeq. Wasser, das dritte erst in der Rothglühhitze (Graham). Schaffner fand darin 1 Aeq. Wasser mehr (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, S. 148). — Setzt man zu der Auflösung eines Zinksalzes überschüssiges phosphorsaures Natron, so wird die Flüssigkeit sauer und es scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag aus, der allmälig krystallinisch wird. Er ist, nach Schindler, $3ZnO, {}_cPO_5 + 2HO$. Beide Salze lösen sich leicht in Säuren, auch in Phosphorsäure (zu einem sauren Salze), ferner in Ammoniakflüssigkeit und in Ammoniaksalz-Lösungen. — Schmilzt man vor dem Löthrohre glasige Phosphorsäure mit Zink, so wird Phosphor reducirt und in brennenden Stückchen umhergeschleudert (Trommer).

Giesst man in gemischte Lösungen von Kobalt und Zink-Salzen eine Lösung von phosphorsaurem Natron, so entstehen rosenrothe bis blaue Niederschläge, welche krystallinisch sind und Kobaltoxydul, Zinkoxyd und Phosphorsäure enthalten. In den rothen herrscht das Zink, in den

blauen das Kobalt vor. Flores Domente stellte einen blauen Niederschlag auf die Weise dar, dass er in eine mässig concentrirte siedende Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul phosphorsaures Natron bis zur Entfärbung gab, dann den Niederschlag in der Flüssigkeit unter Zusatz von salpetersaurem Zinkoxyd so lange kochte, bis er krystallinisch und dunkelblau war. Durch mehr Zinksalz wurde der Niederschlag roth. Die Zusammensetzung war:

Rosafarbenes Salz $CoO\,2\,ZnO,\ 2\,PO_5 + 6\,aq.$

Blaues Salz $4\,CoO\,5\,ZnO,\ 6\,PO_5 + 18\,aq.$

Also allgemeine Formel: $3\,MO,\ 2\,PO_5$ *). Nach dem Trocknen bei 240° enthielten beide Salze 2 Aeq. Wasser auf 3 Aeq. Metalloxyd; das rothe Salz wird dabei blau, in höherer Temperatur wird das blaue rosenroth und das blaugewordene wieder roth (Pharm. Centralbl. 1846, S. 365).

$_b$Phosphorsaures Zinkoxyd. Paraphosphorsaures Zinkoxyd: $2\,ZnO,\ {}_bPO_5$ — In Wasser unlöslicher, weisser Niederschlag, durch wechselseitige Zersetzung von Zinksalz und paraphosphorsaurem Natron zu erhalten (Stromeyer). Nach Schwartzenberg löst sich der Niederschlag in schwefliger Säure und scheidet sich aus dieser Lösung als krystallinisches Pulver aus (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 152).

Phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Der hydratische Niederschlag, welcher in einer mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung von Zinkvitriol durch phosphorsaures Ammon hervorgebracht wird, verwandelt sich bei Digestion in der Flüssigkeit in eine krystallinische Verbindung, für welche Bette die Formel $2\,ZnO\,H_4NO,\ {}_cPO_5 + 2\,HO$ oder die Formel: $3\,ZnO,\ {}_cPO_5 + H_3N + 3\,HO$ berechnet (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 129). Bette stellte auch ein Ammoniak-Doppelsalz mit Paraphosphorsäure und Metaphosphorsäure dar (a. a. O.).

Phosphorigsaures Zinkoxyd. Schwerlöslich. Wie das Manganoxydulsalz zu erhalten. Der grösste Theil scheidet sich erst beim Kochen der Flüssigkeit ab. H. Rose fand die Zusammensetzung der Formel: $2\,ZnO,\ PO_3 + 6\,HO$ entsprechend. Das Salz giebt beim Erhitzen Wasserstoffgas, dem später Phosphorwasserstoffgas beigemengt ist.

Unterphosphorigsaures Zinkoxyd: $ZnO,\ PO$. — Die Lösung von Zink in der Säure giebt beim Verdampfen im Vacuo undeutliche Krystalle (H. Rose).

Borsaures Zinkoxyd. In der Lösung des Zinkvitriols bringt Boraxlösung einen weissen Niederschlag hervor, der unausgewaschen im Wesentlichen neutrales Salz ist, welchem Wasser beim Auswaschen eine bedeutende Menge Borsäure entzieht (H. Rose).

---

*) Es versteht sich wohl von selbst, dass die Salze Salze der dreibasischen Phosphorsäure sind, dass sie also Wasser als Base enthalten. Das erstere Salz ist: $CoO\,2\,ZnO\,3\,HO,\ 2\,PO_5 + 3\,HO$ u. s. w.

Kieselsaures Zinkoxyd, **Drittelkieselsaures Zinkoxyd**, findet sich in der Natur theils wasserhaltig: $2(ZnO, SiO_3) + 3HO$ (wasserhaltiges Kieselzinkerz, Kieselgalmei), theils wasserfrei.

Thonerde-Zinkoxyd, nach der Formel ZnO, Al_2O_3 zusammengesetzt, ist das Mineral Gahnit. Es bildet harte grüne Octaëder, in denen das Zinkoxyd zum Theil durch die isomorphen Basen Eisenoxydul, Magnesia etc. vertreten ist.

Chromsaures Zinkoxyd. Digerirt man kohlensaures Zinkoxyd mit sehr überschüssiger schwefelsäurehaltiger Chromsäure, so resultirt eine Lösung, welche beim Verdampfen gelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols liefert. Sie wurden früher von Kopp für das neutrale, dem Zinkvitriol entsprechende chromsaure Zinkoxyd gehalten, sind aber nach neueren Untersuchungen von Kopp ein Zinkvitriol, in welchem ein Theil des schwefelsauren Zinkoxyds durch chromsaures Zinkoxyd vertreten ist (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 386).

In der Auflösung eines Zinksalzes bringt eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali einen hell citronengelben Niederschlag von basischem Salze hervor, der sehr gut, wie das chromsaure Bleioxyd als Malerfarbe benutzt werden kann (siehe unten chromsaures Zinkoxyd-Kali). — Bringt man kohlensaures Zinkoxyd in eine Auflösung von Chromsäure, so entsteht ebenfalls ein basisches, krystallinisches, unlösliches Salz, der Formel $4ZnO, CrO_3 + 5HO$ entsprechend. Dasselbe löst sich in kochender überschüssiger Chromsäure; die Lösung giebt keine Krystalle, sie enthält vielleicht $2ZnO, 3CrO_3$ (Malaguti und Sarzeau. Berzelius' Jahresb. Bd. 24, S. 174; Pharm. Centralbl. 1844, S. 451).

Von Ammoniakflüssigkeit wird das basische Salz: $4ZnO, CrO_3 + 5HO$ nur sehr langsam und schwierig aufgenommen. Durch Vermischen der Lösung mit Alkohol, bis zur anfangenden Ausscheidung eines Niederschlages, Einleiten von Ammoniak u. s. w. verwandelt sich die Lösung endlich in einen Brei von cubischen Krystallen, welche **chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak** sind: $ZnO, CrO + 2H_3N + 5HO$. Sie können durch Abwaschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden, verwittern an der Luft, entwickeln Ammoniak und zerfallen im Wasser in basisches chromsaures Zinkoxyd und chromsaures Ammoniak. — Auch aus der Lösung des sauren Salzes kann eine Ammoniakverbindung erhalten werden (Malaguti und Sarzeau a. a. O.).

Chromsaures Zinkoxyd-Kali. Der beim Vermischen der Lösung von neutralem chromsauren Kali und Zinkvitriol entstehende Niederschlag (siehe chromsaures Zinkoxyd), verwandelt sich, wenn er 24 Stunden in der Flüssigkeit bleibt, in das Doppelsalz. Dasselbe ist ein pomeranzengelbes Pulver, löst sich wenig in Wasser, hinterlässt beim Glühen einen braunen Rückstand, aus welchem Wasser einfach chromsaures Kali aufnimmt mit Zurücklassung von violettem Chromoxyd-Zinkoxyd (Wöhler).

Knallsaures Zinkoxyd: $2ZnO, C_4N_2O_2$ (Liebig). Zinkknallsaures Zinkoxyd: $ZnO, C_4NO_3\,^\frown ZnN$ (Berzelius). Von der Bereitung und der Constitution der Verbindung ist schon Bd. II, 1. S. 818 u. f. gesprochen worden. Lässt man 2 Thle. Zinkspähne und 1 Thl. knallsaures Quecksilberoxyd mit Wasser übergossen auf einander wirken, so resultirt eine Auflösung von knallsaurem Zinkoxyd, indem Quecksilber ausgefällt wird. Die Lösung entwickelt mit Salzsäure den Geruch nach Blausäure und Cyansäure; Silbersalze fällen dieselbe weiss; der Niederschlag, in siedendem Wasser löslich, detonirt getrocknet heftig. Beim Verdampfen der Lösung im Vacuo krystallisirt das Salz in kleinen, weissen, rhombischen Schuppen und zugleich scheidet sich ein gelbes Pulver, ein Zersetzungsproduct aus. Die Krystalle, einmal entstanden, lösen sich nicht mehr in Wasser, sie detoniren bei ohngefähr 180° C., auch durch Schlag und Reiben mit eckigen Körpern. — Zersetzt man knallsauren Zinkoxyd-Baryt durch Schwefelsäure, so entsteht in der Flüssigkeit ein saures Salz. Diese Flüssigkeit wurde von Ed. Davy für eine Lösung der reinen Knallsäure gehalten, indem er das Zinkoxyd-Barytsalz für reinen knallsauren Baryt nahm (siehe unten).

Knallsaures Zinkoxyd-Kali: $ZnO\,KaO, C_4N_2O_2$; zinkknallsaures Kali: $KaO, C_4NO_3,\,^\frown ZnN$. — Durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen des Zinkoxyd-Barytsalzes und von schwefelsaurem Kali entsteht eine Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen farblose rhombische Prismen liefert, die süss zusammenziehend schmecken, alkalisch reagiren, an der Luft feucht werden, sich nicht in Alkohol lösen und bei gelindem Erhitzen, auch durch Stoss explodiren. Die Formeln der folgenden Salze entsprechen der des Kalisalzes.

Knallsaures Zinkoxyd-Natron. Wie das Kalisalz zu erhalten. Schiefe rhombische Prismen, die an der Luft verwittern.

Knallsaures Zinkoxyd-Ammon. Wie das Kalisalz zu erhalten. Die Lösung zur Syrupsconsistenz verdampft, erstarrt zu einer gelben explosiven Salzmasse.

Knallsaurer Zinkoxyd-Baryt. Zur Darstellung desselben versetzt man die Lösung des knallsauren Zinkoxyds (siehe diesen) vorsichtig mit Barythydrat, wodurch die Hälfte des Zinkoxyds abgeschieden wird. Ein etwaiger Ueberschuss des Baryts ist durch Kohlensäure zu entfernen. Die Lösung, verdampft, giebt das Salz in platten Nadeln oder Prismen, welche an der Luft allmälig gelb werden. Das Salz wurde von E. Davy für knallsauren Baryt gehalten, Fehling erkannte die wahre Zusammensetzung.

Knallsaurer Zinkoxyd-Strontian. Das Salz ist wie das Barytsalz zu erhalten; es krystallisirt, nach E. Davy, in luftbeständigen alkalisch reagirenden Nadeln.

Knallsaurer Zinkoxyd-Kalk. Wie das Barytsalz darzustellen. Schwerlösliche kleine Krystalle, die beim Erwärmen gelb werden.

Knallsaure Zinkoxyd-Magnesia. Durch Zersetzung des Ba-

rytsalzes mittelst schwefelsaurer Magnesia zu erhalten. Die Lösung giebt undurchsichtige, lange, platte Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Knallsaure Zinkoxyd-Thonerde. Wie das vorige Salz zu bereiten. Die Lösung wird beim Verdampfen gelb und hinterlässt eine gelbe, in Wasser lösliche Masse, welche schwach explosiv ist.

Knallsaures Zinkoxyd-Manganoxydul. Die Lösung krystallisirt nicht, sie hinterlässt beim Verdampfen eine zähe, leicht explodirende Masse.

Knallsaures Zinkoxyd-Kobaltoxydul. Die Lösung giebt beim Verdampfen feine gelbe Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich.

Knallsaures Zinkoxyd-Nickeloxydul. Die Lösung giebt eine grünliche Krystallrinde (Berzelius).

Legirungen des Zinks. Schmelzendes Zink löst Eisen auf, deshalb ist das in eisernen Gefässen geschmolzene Zink des Handels stets eisenhaltig. Der Gehalt an Eisen ist Ursache, dass sich solches Zink viel leichter in Säuren löst, als reines Zink. Die wichtigsten Legirungen des Zinks sind die mit Kupfer, und mit Kupfer und Nickel (Messing, Tombak, Bronze — Argentan). Bei dem Kupfer wird davon die Rede sein.

Zur Bestimmung und Scheidung des Zinks. — Das Zink wird aus den Lösungen seiner Salze entweder durch kohlensaures Natron als kohlensaures Zinkoxyd gefällt oder durch Schwefelammonium als Schwefelzink.

Die Fällung durch kohlensaures Natron muss bei Siedhitze geschehen und es ist am besten, die Zinksalzlösung in die heisse Lösung des kohlensauren Alkalis zn giessen, um die Bildung von basischem Salze möglichst sicher zu vermeiden. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgesüsst und nach dem Trocknen geglüht, um ihn in Zinkoxyd zu verwandeln. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf nicht durch Schwefelammonium gefällt werden, als Beweis, dass sie völlig frei ist von Zink; wäre es der Fall, so müsste man sie mit Schwefelammonium fällen. Ist in der zu fällenden Zinksalzlösung Ammoniaksalz enthalten, so muss man dieselbe, nach hinreichendem Zusatz von kohlensaurem Natron, zur Trockne verdampfen, um alles Ammoniak auszutreiben, dann den Rückstand mit vielem kochenden Wasser übergiessen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzen und filtriren. Es ist hierbei durchaus erforderlich, sich zu überzeugen, dass auch eine zur Zersetzung des Ammoniaksalzes hinreichende Menge von kohlensaurem Natron angewandt wurde. Man giebt deshalb, nachdem die trockne Masse mit heissem Wasser übergossen ist, noch etwas davon zu; es darf dadurch nicht Ammoniak entwickelt werden.

Bei der Fällung mit Schwefelammonium wird die zu fällende Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der eventuell dadurch entstandende Niederschlag wieder gelöst ist, dann erst giebt man das Schwe-

felammonium hinzu. Die Flüssigkeit bleibt hierauf stehen, bis sich der Niederschlag von Schwefelzink abgesetzt hat, ehe man filtrirt. Das Schwefelzink wird mit Wasser ausgesüsst, dem einige Tropfen Schwefelammonium zugegeben sind, dann löst man dasselbe feucht in Salzsäure und fällt die Lösung, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, durch kohlensaures Natron auf beschriebene Weise.

Die Scheidung des Zinks von den Metallen, welche aus sauren Lösungen ihrer Salze mit stärkeren Säuren durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ist im Allgemeinen durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen. Giebt es einen bequemeren Weg, so wird dieser natürlich eingeschlagen, so z. B. bei Silber und Blei.

Die Scheidung des Zinks von den Metallen, welche aus ihren Lösungen durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht gefällt werden, so von den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wird im Allgemeinen durch Schwefelammonium ausgeführt. Auch hier befolgt man den bequemeren Weg, wenn er vorhanden, so bei Baryt und Strontian.

Es bleibt also im Speciellen hier nur die Scheidung des Zinks von denjenigen Metallen zu besprechen, welche gleichzeitig mit ihm durch Schwefelammonium Fällung erleiden, also von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. s. w. und von den Erdmetallen.

Ohngeachtet die, durch Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon in den Lösungen der Zinksalze entstehenden Niederschläge von einem Ueberschusse beider Fällungsmittel gelöst werden, während die, durch diese Fällungsmittel in Eisenoxydsalzlösungen entstehenden Niederschläge von einem Ueberschusse derselben nicht gelöst werden, so lassen sich doch Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon nicht zur genauen Scheidung des Zinkoxyds von Eisenoxyd anwenden, indem das Zinkoxyd grosse Neigung hat, sich mit dem Eisenoxyd zu verbinden und aus dieser Verbindung nicht vollständig durch die genannten Fällungsmittel ausgezogen wird. — (Nach H. Rose kann die Scheidung recht vollständig durch kohlensauren Baryt bewerkstelligt werden, wie die Scheidung des Manganoxyduls von Eisenoxyd (Bd. II, 2, S. 716) und auf diese Weise ist auch die Scheidung des Zinkoxyds von Chromoxyd, von Thonerde und von anderen durch kohlensauren Baryt fällbaren Basen auszuführen. — Da das Zink aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelzink gefällt wird, nicht aber das Eisen aus einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, so kann man auch eine Essigsäure-Lösung der beiden Oxyde darstellen und durch diese Schwefelwasserstoffgas leiten. H. Rose empfiehlt dazu, zuerst eine möglichst neutrale Lösung von Schwefelsäure-Salzen darzustellen und diese durch Zusatz von essigsaurem Baryt in eine Lösung von Essigsäure-Salzen zu verwandeln.

Zur Scheidung des Zinks von dem Mangan fällt man aus den Lösungen beider Metalle durch kohlensaures Natron Kohlensäure-Salze, löst diese in Essigsäure und fällt aus dieser Lösung durch Schwefelwas-

serstoffgas das Zink als Schwefelzink. Das Mangan bleibt gelöst. — Da das Zinkoxyd aus seinen Lösungen durch kohlensauren Baryt nicht niedergeschlagen wird, wohl aber das Manganoxyd, so kann man auch das in einer Lösung als Oxydul vorhandene Mangan durch Behandeln derselben mit Chlorgas in Oxyd verwandeln und dann die Scheidung durch kohlensauren Baryt bewerkstelligen (Bd. II, 2, S. 716).

Die treffliche Scheidungsmethode des Zinks vom Nickel, welche neuerlichst Wöhler gezeigt hat, ist schon bei Nickel beschrieben worden (S. 57); nach derselben kann auch die Scheidung von Kobalt ausgeführt werden.

Von der Thonerde wird das Zinkoxyd auch noch auf die Weise geschieden, dass man durch die Lösung der Hydrate der beiden Basen in Kalilauge Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch das Zink als Schwefelzink gefällt wird. — Man kann auch die beiden Basen in Essigsäure-Salze verwandeln und aus der Lösung derselben das Zink als Schwefelzink niederschlagen (H. Rose). Die in der Natur vorkommende Verbindung von Zinkoxyd und Thonerde, der Gahnit, lässt sich nur durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali aufschliessen.

Schwarz hat ein Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Zinks mitgetheilt, welches vorzüglich für die Ermittelung des Zinkgehalts in den Zinkerzen (Galmei) Beachtung verdient und hierzu auch mit Erfolg von Gellhorn angewandt worden ist (Pharm. Centralbl. 1853, S. 291). Man fällt nämlich aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium das Zink als Schwefelzink (siehe oben), sammelt dies auf einem mit kochendem Wasser benetzten Filter, süsst es sorgfältig aus, bringt es, mit dem Filter, in ein Becherglas, übergiesst es mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid, setzt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt das Glas gelinde im Sandbade. Das Schwefelzink zerlegt sich mit dem Eisenchlorid vollständig in Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel:

$$Fe_2\,Cl_3 \text{ und } Zn\,S \text{ geben } Zn\,Cl \text{ und } S \text{ und } 2\,Fe\,Cl.$$

Die Flüssigkeit klärt sich rasch, indem sich der Schwefel zusammenballt. Man filtrirt nun in einen geräumigen Kolben ab und prüft das Filtrat nach dem Verfahren von Marguerite mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Für je 2 Aeq. Eisen hat man 1 Aeq. Zink.

Gellhorn giebt folgende specielle Anleitung zur speciellen Untersuchung des Galmeis nach diesem Verfahren, welche sich vorzüglich auf die von Schmidt gemachte Beobachtung gründet, dass ein Gemenge von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammon aus geglühtem Galmei den ganzen Gehalt des Galmeis an kohlensaurem Zinkoxyd auszieht.

1. Man glüht eine gewogene Menge des Galmeis zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers.

2. Man digerirt den Glührückstand mit Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammon, filtrirt, süsst den Rückstand mit kohlensaurem Am-

mon aus, fällt aus der Lösung durch Schwefelammonium Schwefelzink und verfährt mit diesem wie oben angegeben. Bei einem Versuche mit 0,398 Grm. Galmei wurden 11,4 C. C. einer Probeflüssigkeit verbraucht, von welcher 7,6 C. C. 0,100 Grm. Eisen entsprachen. Die 11,4 C. C. entsprechen also 0,150 Grm. Eisen. Da 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinkoxyd anzeigen, so hat man anzusetzen: 56 (2 Aeq. Eisen) : 40,56 (1 Aeq. Zinkoxyd) = 0,150 : x und erhält für x 0,10864 Grm. Zinkoxyd. Der Galmei enthält also 27 Proc. Zinkoxyd, denn: 0,398 : 0,10864 = 100 : 27,3.

3. Der Rückstand von der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammon wird mit dem Filter geglüht, wodurch man, nach Abzug der Filterasche, die Gesammtmenge der Kieselsäure, des Thons, des Eisenoxyds, Kalks u. s. w. erfährt.

Wenn man will, kann man nun in diesem Rückstande, durch Behandeln desselben mit Salzsäure, die Menge der Kieselsäure ermitteln, und in der so erhaltenen Lösung die Menge des Eisenoxyds nach dem Verfahren von Marguerite bestimmen.

Cadmium.

Zeichen: Cd. — Aequivalent: 55,74 oder 696,75.

Das Cadmium gehört zu den seltenen Metallen; es ist ein fast steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen, kommt aber in denselben immer nur in geringer Menge vor. Es wurde im Jahre 1817 fast gleichzeitig von Herrmann und von Stromeyer entdeckt, indem diese den gelben Niederschlag untersuchten, welcher in der Auflösung eines zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmten Zinkoxyds durch Schwefelwasserstoff entstanden war und welchen man für Schwefelarsen gehalten hatte. Stromeyer gab dem Metalle den Namen Cadmium von *Cadmia fossilis* (Galmei) und untersuchte die Verbindungen desselben.

Das Cadmium gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Zink, alle seine Verbindungen sind mit den entsprechenden Zinkverbindungen genau isomorph, es unterscheidet sich von dem Zink aber dadurch sehr, dass Schwefelwasserstoff aus den Auflösungen seiner Salze gelbes Schwefelcadmium fällt, auch wenn dieselben viel freie und starke Säure enthalten, und dass der Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien darin hervorbringen, nicht von kohlensaurem Ammon aufgelöst wird.

Bei der Destillation des Zinks aus dem Galmei, in den schlesischen und englischen Zinkhütten, enthält der zuerst übergehende Antheil des Zinks fast die ganze Menge des Cadmiums des Erzes, weil das Cadmium weit flüchtiger ist als das Zink. Ebenso enthält das, durch Verbrennen

des Dampfes, beim Anfang der Destillation, entstehende bräunliche Zinkoxyd, 2 bis 6, ja selbst bis 11 Proc. Cadmiumoxyd.

Aus diesem gefärbten Zinkoxyde wird das Cadmium auf mehrfache Weise abgeschieden. Man mengt dasselbe, in Schlesien, mit dem vierten Theile Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge in thönernen Röhren, an welchen ein eisernes Rohr als Vorlage befestigt ist. In dieser Vorlage sammelt sich das Cadmium als ein metallischer Staub, gemengt mit Zink und Zinkoxyd. Dieser Staub wird, auf gleiche Weise mit Kohlenpulver gemengt, wiederholt in möglichst niederer Temperatur der Destillation unterworfen, bis das übergegangene Metall, nach dem Zusammenschmelzen, sich dehnbar unter dem Hammer zeigt, was ein Beweis für das Freisein von Zink ist, indem eine kleine Menge dieses Metalls das Cadmium spröde macht.

Wenn man das cadmiumhaltige Zinkoxyd in Schwefelsäure auflöst und in die Auflösung Zinkplatten legt, so wird das Cadmium vollständig ausgefällt und ist dann von fremden Metallen fast ganz frei (Mitscherlich).

Am besten erhält man das Cadmium auf folgendem Wege. Man löst das erwähnte Oxyd oder das cadmiumhaltige Zink in Schwefelsäure oder Salzsäure auf, leitet durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, welches gelbes Schwefelcadmium fällt, zersetzt dies, nach sorgfältigem Auswaschen, durch concentrirte Salzsäure, entfernt die freie Säure möglichst vollständig durch Abdampfen und fällt die verdünnte und filtrirte Auflösung mit kohlensaurem Ammon, von welchem man einen Ueberschuss anwendet, um etwa noch vorhandenes Zinkoxyd und Kupferoxyd aufzulösen. Das ausgesüsste kohlensaure Cadmiumoxyd hinterlässt beim Glühen Oxyd, welches, mit einem Zehntel Kohlenpulver gemengt, in Retorten von Glas oder Porzellan geglüht wird, wobei das Cadmium überdestillirt.

Das Cadmium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, sehr dehnbares und hämmerbares Metall, dass allmälig an der Luft matt wird. Es schmilzt weit unter der Rothglühhitze und ist fast eben so flüchtig als Quecksilber. Das specif. Gewicht des gegossenen Metalls ist 8,60, das des gehämmerten 8,69.

An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht leicht oxydirt; beim Erhitzen entzündet es sich wie das Zink und verbrennt mit brauner Flamme zu braunem Cadmiumoxyde. Behandelt man cadmiumhaltiges Zink vor dem Löthrohre, so zeigt sich der braune Beschlag von Cadmiumoxyd am weitesten entfernt von der Probe, wegen der grösseren Flüchtigkeit des Cadmiums. Durch das Entstehen dieses braunen Beschlages, giebt sich das Vorhandensein von Cadmium in den Zinkerzen bei der Behandlung derselben vor dem Löthrohre leicht zu erkennen.

Das Cadmium löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Deplacirung des Wasserstoffs auf, aber das beste Auflösungsmittel für dasselbe ist die Salpetersäure.

Die Reinheit des Cadmiums wird daran leicht erkannt, dass die Auflösung desselben in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoffgas einen rein citronengelben Niederschlag giebt und dass sich in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Metalloxyd nachweisen lässt, dass namentlich in derselben durch Schwefelammonium kein weisser Niederschlag entsteht (Zink).

Verbindungen des Cadmiums.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind zwei Oxyde des Cadmiums gekannt, das Suboxyd: Cd_2O, und das basische Oxyd: CdO.

Cadmiumsuboxyd: Cd_2O. — Man erhält es nach Marchand, durch Erhitzen des oxalsauren Cadmiumoxyds in einer Retorte, bei einer dem Schmelzpunkte des Bleies nahen Temperatur. Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas entweichen dabei. Das zurückbleibende Suboxyd ist grün. Es verglimmt an der Luft mit braunem Rauche von Oxyd. Verdünnte Säuren zersetzen es in Oxyd, dass sich sogleich löst, und in Metall, welches allmälig in Lösung geht. Quecksilber entzieht ihm kein Metall, als Beweis, dass es kein Gemenge von Oxyd und Metall ist.

Cadmiumoxyd: CdO. Aequivalent: 63,74 oder 796,75. In 100: Cadmium 87,45, Sauerstoff 12,55. — Man erhält dies basische Oxyd durch Verbrennen des Metalls, durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd, von salpetersaurem Cadmiumoxyd oder von Oxydhydrat.

Das Oxyd zeigt, je nach dem Wege, auf welchem es dargestellt worden, ein sehr verschiedenes Aeussere. Aus kohlensaurem Cadmiumoxyd bereitet, ist es ein braungelbes, rothbraunes oder dunkelbraunes Pulver. Durch anhaltendes Kochen von Cadmium in einem langhalsigen Kolben hat es Herapath in strahlig gruppirten Krystallnadeln erhalten. Aus salpetersaurem Cadmiumoxyd bei hoher Temperatur gewonnen, ist es krystallinisch, bei auffallendem Lichte blauschwarz, bei durchfallendem Lichte dunkelbraun mit einem Stich ins Violette, zerrieben dunkelbraun. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskope als Octaëder (Schüler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 43). In den Rissen eines schadhaften Destillationsgefässes für Zink fand es Werther in grossen, schwarzbraunen, glänzenden Octaëdern (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 55, S. 118). Es ist feuerbeständig; mit Kohle gemengt an der Luft erhitzt, giebt es einen braunen Rauch von Oxyd, indem das reducirte und verdampfte Metall sich sogleich wieder oxydirt. Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wird es erst weiss, dann löst es sich, von kohlensaurem Ammon wird es nicht aufgenommen (Unterschied, auch Scheidung von Zinkoxyd).

Das Hydrat wird durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes

durch Aetzkali erhalten. Es ist weiss. Aus einer verdünnten Lösung des Salpetersäure-Salzes gefällt und bei 100° C. getrocknet, enthält es, nach Schaffner, 1 Aeq. Wasser (12,4 Proc.).

Die Cadmiumoxyd-Salze gleichen im Allgemeinen den Zinkoxyd-Salzen, mit denen sie auch isomorph sind. Sie sind farblos, wenn die Säuren ungefärbt, schmecken zusammenziehend metallisch und wirken brechenerregend. Die Lösung derselben verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Kalilauge und Natronlauge fällen daraus weisses Oxydhydrat, das sich im Uebermaass nicht löst (Unterschied von Zinksalzen).

Ammoniakflüssigkeit fällt sie weiss; der Niederschlag ist im Uebermaass von Ammoniak leicht löslich.

Kohlensaure Alkalien fällen weisses kohlensaures Cadmiumoxyd, das in kohlensaurem Ammon nicht löslich ist (Unterschied von Zinksalzen und Scheidung des Cadmiums von Zink).

Phosphorsaures Natron und oxalsaures Kali fällen weiss.

Blutlaugensalz fällt weiss, der Niederschlag ist in Kalilauge unlöslich (Unterschied von Zinksalzen).

Neutrales chromsaures Kali fällt die Lösungen nicht (Unterschied von Zinksalzen).

Schwefelwasserstoff fällt aus denselben, selbst bei grossem Ueberschuss an Säure, citronengelbes Schwefelcadmium (Unterschied von Zinksalzen und Scheidung des Cadmiums von Zink). Der Niederschlag gleicht im Aeusseren sehr dem Schwefelarsen, löst sich aber nicht, wie dieses, in Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte aus den Lösungen kohlensaures Cadmiumoxyd vollständig (Unterschied von Zink).

Zink fällt aus den Lösungen metallisches Cadmium (siehe oben).

Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle dem vor Löthrohre erhitzt, geben die Cadmiumsalze einen braunen Beschlag von Oxyd.

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelcadmium: CdS. — In 100: Cadmium 77,7, Schwefel 22,3. Das seltene schottländische Mineral Greenockit ist krystallisirtes Schwefelcadmium. Die demantglänzenden honiggelben Krystalle sind 3- und 1axig (sechsseitige Prismen mit pyramidaler Zuspitzung), das specifische Gewicht derselben ist 4,8 — 4,9.

Beim Zusammenschmelzen vereinigen sich Cadmium und Schwefel nicht leicht; leichter entsteht Schwefelcadmium, wenn man Cadmiumoxyd mit Schwefel glüht. Der gewöhnlichste Weg zur Darstellung ist aber die Fällung einer Cadmiumsalz-Lösung mit Schwefelwasserstoff. Auf diesem erhalten, ist es von ausgezeichnet schön tief gelber Farbe, so dass es als Malerfarbe sowohl in Wasser als Oel benutzt wird (*jaune bril-*

lant). Es schmilzt erst bei Weissglühhitze und erstarrt dann beim Erkalten zu zarten glimmerartigen Schuppen. Verdünnte Salzsäure wirkt wenig auf dasselbe, concentrirte zersetzt es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorcadmium. Ausser durch seine Feuerbeständigkeit unterscheidet es sich von dem ihm in der Farbe ähnlichen Schwefelarsen, wie erwähnt, durch die Unlöslichkeit in Kali, Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Schmilzt man das auf nassem Wege erhaltene Schwefelcadmium mit 10 Thln. eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Schwefel in einem Porzellantiegel, lässt man dann langsam erkalten und zieht man die Masse mit Wasser aus, so bleibt das Sulfuret in der Form des Greenockits zurück (Schüler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 34).

Phosphorcadmium. Die direct erhaltene Verbindung ist schwach metallglänzend, sehr spröde, löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas (Stromeyer).

Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorcadmium. Formel: CdCl; in 100: Cadmium 61,2, Chlor 38,8. Die durch Behandeln von Cadmium, Cadmiumoxyd, Schwefelcadmium oder kohlensaurem Cadmiumoxyd mit Salzsäure zu erhaltende Lösung des Salzes giebt beim Verdampfen wasserhaltige Prismen, welche in trockner Luft verwittern. Das verwitterte Salz ist schmelzbar und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer perlglänzenden krystallinischen Masse. In höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden Schuppen (Stromeyer). —

Das wasserfreie Chlorcadmium absorbirt unter Wärmeentwickelung und Aufschwellen 3 Aeq. Ammoniakgas, von denen an der Luft 2 Aeq. entweichen. — Die Lösung des Salzes in erwärmter Ammoniakflüssigkeit setzt beim Erkalten krystallinische Körner ab, welche, nach Croft, ebenfalls 1 Aeq. Ammoniak enthalten: $CdCl + H_3N$ (Chlorcadmium-Ammoniak). Giebt man zu einer Lösung des Salzes Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse und lässt man dieselbe dann verdunsten oder fügt man dann verdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein krystallinisches Chlorcadmium-Ammoniak von der Formel: $CdCl, 3 H_3N$ aus (Schüler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 43).

Aus einer warmen concentrirten Lösung von Chlorkalium und Chlorcadmium schiessen seidenglänzende Nadeln von Chlorcadmium-Kalium an, welche nach der Formel: KaCl, CdCl + aq. zusammengesetzt sind; bleiben diese in der Flüssigkeit, so verschwinden sie allmälig und es treten grosse Rhomboëder der wasserfreien Verbindung: KaCl, CdCl an die Stelle. — Mit Chlorammonium lassen sich zwei gleiche Verbindungen darstellen. — Mit Chlornatrium resultirt ein ähnliches, leicht lösliches Doppelsalz, das in warzigen Massen anschiesst, worin 3 Aeq. Wasser enthalten sind (Croft).

Bromcadmium: $CdBr$. — Die Lösung des Bromürs wird leicht durch Digestion von Cadmium mit Brom und Wasser erhalten. Sie giebt beim Verdampfen lange Nadeln, welche 4 Aeq. Wasser enthalten. Dieselben verwittern, entlassen bei 100° die Hälfte des Wassers, bei 200° alles Wasser. Das wasserfreie Salz schmilzt in hoher Temperatur und sublimirt wie das Chlorür.

Mit Ammoniak giebt das Bromcadmium zwei Verbindungen, die denen des Chlorcadmiums entsprechen (Croft). Nach Rammelsberg absorbirt das Bromcadmium nur 2 Aeq. Ammoniak (Pogg. Annal. Bd. 55, S. 241). — Mit Bromkalium giebt es dieselben zwei Salze wie das Chlorcadmium. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, auch etwas löslich in Weingeist (Croft).

Jodcadmium: CdJ. — Die Lösung des Salzes ist wie die des Bromürs zu erhalten. Sie giebt beim Verdampfen grosse sechsseitige Tafeln, die auch von Weingeist gelöst werden. Das Salz schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten zu einer perlglänzenden Masse (Stromeyer). — Es absorbirt nach Rammelsberg 3 Aeq. Ammoniak. Die Lösung desselben in erwärmter Ammoniakflüssigkeit liefert beim Erkalten und beim Verdampfen der Mutterlauge kleine Krystalle, welche 1 Aeq. Ammoniak enthalten (Jodcadmium-Ammoniak). Mit Jodkalium wird zerfliessliches Jodcadmium-Kalium erhalten (Croft).

Fluorcadmium: $CdFl$. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich bei Ueberschuss von Flusssäure.

Kieselfluorcadmium: $3\,CdFl,\ 2\,SiFl_3$. — Leicht löslich in Wasser, beim Verdampfen der Lösung in langen Säulen anschiessend, die in der Wärme leicht verwittern (Berzelius).

Cyancadmium: $CdCy$. Frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat löst sich, nach Rammelsberg, in wässeriger Blausäure, wonach das Cyancadmium in Wasser löslich ist. Die Lösung giebt, verdampft, weisse, luftbeständige, wasserfreie Krystalle. Nach Fresenius und Haidlen, Wit ein und Gmelin aber erzeugt Cyankalium in Lösungen der Cadmiumsalze einen weissen oder gelblichen voluminösen Niederschlag, im Uebermaass von Cyankalium löslich. Dies ist neuerlichst auch von Schüler bestätigt worden. Die Lösungen müssen concentrirt und neutral sein.

Cyancadmium-Kalium, Kaliumcadmiumcyanür: $KaCy,\ CdCy$. — Man erhält das Doppelcyanür am bequemsten durch Verdampfen einer mit Cyankalium vermischten Auflösung von essigsaurem Cadmiumoxyd. Es krystallisirt, wie das Zinksalz, in farblosen, stark glänzenden luftbeständigen Octaëdern, löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser, in gleichen Theilen siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Aus der wässerigen Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium. Säuren machen daraus Blausäure frei. In der Lösung anderer Metallsalze bringt die Lösung des Doppelcyanürs meistens Niederschläge hervor (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 38, S. 366).

Cadmium-Eisencyanür: 2CdCy, FeCy. Ferrocyancadmium. — Der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in der Lösung der Cadmiumsalze hervorbringt. — Die Auflösung von Cyancadmium-Kalium fällt Eisenoxydullösung gelb; der Niederschlag wird an der Luft grün.

Cadmium-Eisencyanid: $3CdCy, Fe_2Cy_3$. Ferricyancadmium. — Der blassgelbe Niederschlag, welcher durch rothes Blutlaugensalz in Cadmiumsalzlösungen hervorgebracht wird.

Rhodancadmium. Sulfocyancadmium: CdRh oder CdC_2NS_2. — Die durch Behandeln von kohlensaurem Cadmiumoxyd mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure erhaltene Lösung des Salzes lässt dasselbe beim Verdampfen im Wasserbad ein sehr kleinen, glänzenden Krystallen fallen. — Es löst sich in Ammoniakflüssigkeit; die Lösung giebt Krystalle von Rhodancadmium-Ammoniak: $CdRn, H_3N$ (Meitzendorff. Siehe Rhodanzink).

Schwefelsaures Cadmiumoxyd. Wasserfrei: Formel: CdO, SO_3; Aequivalent 103,74 oder 1296,75. In 100: Cadmiumoxyd 61,45, Schwefelsäure 38,55 — Krystallisirt: $CdO, SO_3 + 4HO$. Aequivalent: 139,74 oder 1746,75. In 100: Cadmiumoxyd 45,62, Schwefelsäure 28,62, Wasser 25,76.

Eine Lösung des Salzes wird durch Behandeln von Cadmium, Cadmiumoxyd oder kohlensaurem Cadmiumoxyd mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Bei Anwendung von metallischem Cadmium setzt man zweckmässig, um die Einwirkung zu befördern, etwas Salpetersäure hinzu, von welcher dann ein etwaiger Ueberschuss durch Verdampfen zu entfernen ist. Die Lösung giebt beim Eindampfen grosse farblose Krystalle des Salzes mit 4 Aeq. Wasser, welche beim Erwärmen das Wasser entlassen, ohne zu schmelzen, in höherer Temperatur auch die Hälfte der Säure abgeben, mit Zurücklassung von halbsaurem Salze, das sich in heissem Wasser schwierig löst, und aus der Lösung in Schuppen anschiesst, die der Formel: $2CdO, SO_3 + HO$ entsprechen (Stromeyer). Es ist wahrscheinlich, dass auch ein dem Zinkvitriol gleich zusammengesetztes, 7 Aequivalent Wasser enthaltendes Salz existirt, wenigstens spricht dafür der Umstand, dass das schwefelsaure Cadmiumoxyd mit schwefelsaurem Ammon und schwefelsaurem Kali Doppelsalze bildet, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, die also zu der bekannten Gruppe gehören. H. Rose erhielt aus einer heissen Lösung auch ein Salz mit $2^1/_2$ Aeq. Wasser, in sechsseitigen Pyramiden (Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 84, S. 212). Man hat das schwefelsaure Cadmiumoxyd wie den Zinkvitriol, als Heilmittel bei Augenkrankheiten angewandt. — Das trockne Salz absorbirt, nach H. Rose, 3 Aeq. Ammoniak. In einem Strome Wasserstoffgas geglüht, giebt es nicht, wie das Zinksalz, ein Oxysulfuret, sondern Sulfuret (Schüler a. a. O.)

Unterchwefelsaures Cadmiumoxyd: CdO, S_2O_5. — Die Lösung des Kohlensäure-Salzes in wässeriger Unterschwefelsäure giebt beim Verdampfen eine krystallinische, zerfliessliche Salzmasse (Heeren),

die, in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst, beim Verdampfen die Verbindung: $CdO, O_5 + S_2\ 2 H_3 N$ als Krystallmehl fallen lässt, gemengt mit Oxydhydrat (Rammelsberg).

Schwefligsaures Cadmiumoxyd: CdO, SO_2. Die Auflösung des Kohlensäure-Salzes in wässeriger schwefliger Säure giebt beim Abdampfen das Salz krystallinisch. Es ist wasserfrei — die Analyse gab so viel schwefelsaures Cadmiumoxyd, als 66,25 Proc. Oxyd entsprach — oxydirt sich langsam an der Luft, löst sich schwer in Wasser, entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure und lässt Cadmiumoxyd, Schwefelcadmium und Schwefelsäure-Salz zurück (Rammelsberg). Das Verhalten des metallischen Cadmiums gegen schweflige Säure ist im Allgemeinen, II. 1, S. 242, schon besprochen; es entstehen Schwefligsäure-Salz und Schwefelcadmium. Fordos und Gélis, welche das Verhalten untersuchten, erhielten aus der entstehenden Lösung, beim Concentriren ohne Erwärmung, schwer lösliche Krystalle, welche der Formel: $CdO, SO_2 + 2 HO$ entsprachen (55,95 Oxyd). — Das, wie die Zinkverbindung zu erhaltende schwefligsaure Cadmiumoxyd-Ammoniak zeigte sich nach der Formel: $2 (CdO, SO_2) + H_3 N$ zusammengesetzt (Rammelsberg). Schüler hat auch ein Doppelsalz von schwefligsaurem Ammon und schwefligsaurem Cadmiumoxyd dargestellt (a. a. O.)

Unterschwefligsaures Cadmiumoxyd. Eine Lösung des, in Wasser und Weingeist äusserst löslichen Salzes wird wie die Lösung des Zinksalzes erhalten. Sie giebt beim Verdampfen kein festes Salz, sondern zersetzt sich bei starker Concentration.

Salpetersaures Cadmiumoxyd. Aus der Lösung des Salzes werden beim Verdampfen zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Säulen oder Nadeln erhalten, nach der Formel: $CdO, NO_5 + 4 HO$ zusammengesetzt (Stromeyer).

Kohlensaures Cadmiumoxyd CdO, CO_2. Die Verwandtschaft des Cadmiumoxyds zur Kohlensäure ist sehr gross, weit grösser als zum Wasser, daher kommt es, dass aus den Lösungen der Cadmiumsalze durch kohlensaure Alkalien Niederschläge gefällt werden, welche fast aus neutralem kohlensauren Cadmiumoxyd bestehen, welche nur wenig Oxydhydrat enthalten (H. Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 212).

Chlorsaures Cadmiumoxyd. Aus der durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und chlorsaurem Baryt erhaltenen Lösung schiessen beim Verdampfen prismatische, sehr zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche Krystalle an, nach der Formel: $CdO, ClO_5 + 2 HO$ zusammengesetzt (Wächter).

Ueberchlorsaures Cadmiumoxyd: CdO, ClO_7. — Die Auflösung des Oxydes in der Säure hinterlässt beim Verdampfen eine zerfliessliche, in Weingeist lösliche Krystallmasse (Serullas).

Bromsaures Cadmiumoxyd. Die durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und bromsau-

rem Baryt erhaltene Lösung des Salzes giebt beim Eindampfen über Schwefelsäure durchsichtige rhombische Säulen, nach der Formel: $CdO, BrO_5 + HO$ zusammengesetzt. Aus der Lösung derselben in erwärmter Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten unter einer Glocke neben gebranntem Kalk bromsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak: $2(CdO, BrO_5) + 3H_3N$ als Krystallmehl ab (Rammelsberg).

Jodsaures Cadmiumoxyd: CdO, JO_5. — Beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Cadmiumoxyd und jodsaurem Natron fällt das Salz wasserfrei als krystallinisches Pulver nieder (Rammelsberg).

$_c$Phosphorsaures Cadmiumoxyd. Die neutralen Lösungen der Cadmiumsalze werden durch gewöhnliches phosphorsaures Natron weiss gefällt.

$_b$Phosphorsaures Cadmiumoxyd: Paraphosphorsaures Cadmiumoxyd. Durch Wechselzersetzung als schweres, weisses Pulver zu erhalten, das sich in schwefliger Säure löst und aus dieser Lösung, beim Erhitzen, in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt (Schwartzenberg).

Phosphorigsaures Cadmiumoxyd. Die Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd wird durch eine Lösung von phosphorigsaurem Ammoniak weiss gefällt (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Cadmiumoxyd. Durch Auflösen des Kohlensäure-Salzes in der wässerigen Säure entsteht eine Lösung, welche im Vacuo verdunstet, kleine Krystalle giebt (H. Rose).

Borsaures Cadmiumoxyd. Boraxlösung fällt aus der Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd ein schwer lösliches weisses Pulver.

Knallsaures Cadmiumoxyd-Zinkoxyd (zinkknallsaures Cadmiumoxyd). Die durch Zersetzung der Lösungen des Barytsalzes (S. 168) und des schwefelsauren Cadmiumoxyds entstandene Lösung giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine weisse Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, in der Wärme sogleich gelb werden. Explosiv (Berzelius).

Chromsaures Cadmiumoxyd. Die Lösung des Cadmiumoxydhydrats oder kohlensauren Cadmiumoxyds in Chromsäure giebt beim Verdampfen keine Krystalle. — Der Niederschlag, welchen neutrales chromsaures Kali aus der neutralen Lösung der Cadmiumsalze fällt, verwandelt sich, wenn er mit Wasser ausgekocht wird, bis er die Farbe nicht mehr verändert, in ein schweres, krystallinisches, hoch orangefarbenes basisches Salz, nach der Formel: $5CdO, 2CrO_3 + 8HO = 2(CdO, CrO_3) + 3CdO + 8HO$ zusammengesetzt. — Chromsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak: $CdO, CrO_3 + 2H_3N + 2HO$, wird wie die Seite 167 erwähnte Zinkverbindung erhalten. Sie tritt in kleinen durchsichtigen, lebhaft gelben, sechsseitigen zugespitzten Pyramiden auf (Malaguti und Sarzeau).

Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Cadmiums. Das Cadmium wird aus sauren Lösungen am besten durch kohlensaures Kali als kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt. Der Nieder-

schlag giebt, geglüht, Cadmiumoxyd. Von allen vorhergehenden Metallen lässt sich das Cadmium durch Schwefelwasserstoff scheiden. Aus dem erhaltenen Schwefelcadmium kann die Menge des Cadmiums oder Oxyds berechnet werden, aber besser ist es, dasselbe feucht in concentrirter Salzsäure zu lösen und aus dieser Lösung dann kohlensaures Cadmiumoxyd niederzuschlagen.

Kupfer.

Zeichen: Cu (*Cuprum*). — Aequivalent: 31,72 oder 396,6 (nach Erdmann und Marchand, Journal für praktische Chemie, Bd. 31, Seite 389), 31,65 oder 395,6 nach Berzelius (vergl. Berzelius' Jahresbericht, Bd. 25, Seite 40, und Journal für praktische Chemie, Bd. 37, Seite 72) — Gmelin hat 32.

Das Kupfer, wenn auch nicht das in grösster Menge auf der Erde vorhandene Metall, ist gewiss eines der verbreitetsten Metalle. Es war schon in den ältesten Zeiten, früher als das Eisen, bekannt und wurde in jenen Zeiten zu den schneidenden Werkzeugen und zu den Waffen benutzt. Von der Insel Cypern, welche den Griechen und Römern vorzüglich das Kupfer lieferte, hat es den Namen *aes cyprium* erhalten, woraus das Wort *Cuprum* entstanden ist. Die Alchemisten nannten das Kupfer *Venus*.

Das Kupfer findet sich auf der Erde gediegen in sehr beträchtlicher Menge, in Platten, baumförmig, eingesprengt, oft krystallisirt in Würfeln, Octaëdern u. s. w. China, Japan, Sibirien, Nordamerika, Schweden liefern vorzüglich gediegenes Kupfer.

Weit ausgebreiteter kommen aber die Kupfererze vor. Dieselben sind oder enthalten entweder Sauerstoffverbindungen oder Schwefelverbindungen des Kupfers. Bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers wird von denselben ausführlich die Rede sein.

In den Verwitterungsproducten, aus denen die Ackerkrume besteht, fehlt wohl selten eine Spur Kupfer; das Metall gelangt daraus in die Pflanzen, in denen es sich oft nachweisen lässt (Pottasche), und aus diesen kommt es in den thierischen Organismus, in welchem es ebenfalls aufgefunden ist. Auch viele Gewässer enthalten Kupfer; namentlich lässt es sich oft leicht in der ocherigen Ablagerung der Eisenwässer erkennen. Manche Grubenwasser sind so reich an Kupfersalz, dass daraus das Kupfer gewonnen wird (Cämentwässer).

Das im Handel vorkommende Kupfer ist für die meisten chemischen Zwecke hinreichend rein. Besonders rein ist das zu dünnem Blech ausgewalzte Kupfer, weil das Vorkommen fremder Metalle die Dehnbarkeit des Metalls beeinträchtigt, es also zur Darstellung von dünnem Blech unbrauchbar macht.

Durch Umschmelzen mit etwas Salpeter lässt sich das gewöhnliche Kupfer reiner erhalten, um aber das Blei, welches von dem Processe der Gewinnung her oft darin vorkommt, zu entfernen, muss man dasselbe in Schwefelsäure auflösen, die Lösung verdünnen, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet, daraus, nach dem Filtriren, durch möglichst reines Eisen oder Zink das Kupfer fällen und dies dann unter einer Decke von bleifreiem Glase oder Borax schmelzen. Das aus einer Lösung von Kupfervitriol durch Eisen oder Zink gefällte Kupfer ist, nachdem es auf gleiche Weise geschmolzen, sehr rein, besonders rein aber das galvanisch aus Kupfervitriollösung niedergeschlagene.

Im fein zertheilten Zustande erhält man das Kupfer durch Reduction seines Oxyds in einem Strome Wasserstoffgas, ferner: durch Glühen eines Gemenges aus 5 Thln. Kupferchlorür, 6 Thln. trocknem kohlensauren Natron und Salmiak, Auswaschen u. s. w. (Liebig und Wöhler), endlich: durch Kochen einer concentrirten Kupfervitriol-Lösung mit reinem destillirten Zink, Digeriren des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und schnelles Trocknen unterhalb 75° C., am besten in einem Strome Wasserstoffgas (Böttger). — Wird eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd (schwefelsaurem Kupferoxyd und essigsaurem Kali) mit phosphoriger Säure vermischt, so scheidet sich das Kupfer allmälig in zarten Flittern ab, ebenso, aber nur in geringer Menge, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure sättigt und dann so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs grün gewordene Flüssigkeit wieder blau geworden und alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Das auf diese Weise erhaltene schön blassrothe, krystallinisch schimmernde Pulver fand Wöhler bei Besichtigung unter dem Mikroskope, aus den schönsten, glänzendsten octaëdrischen Krystallen, meist sechsseitigen Tafeln bestehend (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, Seite 128).

Das Kupfer ist das einzige Metall, welches eine rothe Farbe besitzt. Das Roth ist ein helles Gelbroth, die tiefer rothe Farbe, welche das Kupfer gewöhnlich zeigt und welche man kupferroth nennt, rührt von einem dünnen Ueberzuge von Kupferoxydul her, sie verschwindet beim Beizen mit Salpetersäure.

Es krystallisirt in Würfeln und Octaëdern. So erhält man es durch langsame galvanische Fällung, durch Fällung mit Phosphor (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, Seite 126), durch Schmelzen und Abgiessen des flüssigen Metalls nach theilweiser Erstarrung. Das natürliche gediegene Kupfer zeigt häufig gut ausgebildete Krystalle.

Es ist weniger leicht schmelzbar als Silber, aber leichter schmelzbar als Gold, indem sein Schmelzpunkt nach Daniell bei 1090° C. liegt. Plattner setzt denselben bei 1173°.

Das geschmolzene Kupfer wird beim Erkalten blasig. Das Metall absorbirt nämlich beim Schmelzen Sauerstoffgas, kurz vor dem Erstarren

fängt dann dies Gas an zu entweichen, aber die Entwickelung ist noch nicht beendet, wenn die Erstarrung wirklich eintritt, was zur Folge hat, dass Gasblasen eingeschlossen zurückbleiben und Blasenräume bilden. Bei kleinen, in Tiegeln erstarrten Kupfermassen giebt sich die blasige Beschaffenheit meistens durch eine Erhöhung an der Oberfläche kund, weshalb man früher glaubte, das Kupfer dehne sich beim Erstarren aus. Erstarren grössere Massen von Kupfer, welche unter Zutritt der Luft geschmolzen wurden, wie es z. B. bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers vorkommt (siehe diese), so hört man beim Erstarren das Zischen des Gases, und die Gasblasen reissen Theilchen des Metalls in die Höhe. Diese Erscheinung heisst das Spritzen oder Spratzen des Kupfers, und die in die Höhe geschleuderten, zu runden Körnchen erstarrten Tropfen des Metalls werden Spritzkupfer genannt. Von dem plötzlichen Entweichen des absorbirten Gases leitet man auch die heftigen Explosionen ab, welche stattfinden, wenn man Kupfer, das längere Zeit hindurch geschmolzen ist, in Wasser giesst oder mit Wasser übergiesst. Dafür, dass das beim Schmelzen absorbirte und beim Erstarren entweichende Gas Sauerstoffgas ist, spricht der Umstand, dass das spritzende Kupfer spröde ist von einem Gehalte an Kupferoxydul, dass es diese Sprödigkeit, sowie die Eigenschaft, im Wasser Explosionen zu verursachen, verliert, wenn man es einige Zeit unter einer Kohlendecke schmilzt, oder, wie es in England geschieht, mit Birkenstangen umrührt (*poling*). Auch kann bemerkt werden, dass das Spritzkupfer einen sich leicht ablösenden Ueberzug von Oxydul hat. Erdmann und Scheerer fanden selbst das unter einer Decke von Borax oder Soda und Glas geschmolzene Kupfer blasig, was andeutet, dass der Decke Sauerstoff durch das Metall entzogen wurde; das unter einer Decke von Kochsalz, also von einem sauerstofffreien Salze geschmolzene Metall war aber frei von Blasen (Journal für praktische Chemie, Bd. 27, Seite 193 u. f.).

Wegen der Blasenräume, welche das unter gewöhnlichen Umständen geschmolzene Kupfer nach dem Erstarren zeigt, wird das Kupfer zu Gusswaaren nicht benutzt; man verwendet zu solchen nur seine Legirungen mit Zink oder Zinn.

Das Blasigwerden des Kupfers beim Erstarren ist auch Ursache, dass das specifische Gewicht des Metalls sehr verschieden angegeben wird. Marchand und Scheerer (a. a. O.) fanden das specifische Gewicht des unter einer Decke von Kochsalz geschmolzenen Kupfers: 8,921. Zu feinem Draht ausgezogen, erlangte das Kupfer das specifische Gewicht 8,939 bis 8,949. Gehämmerter Draht, sowie gewalztes und gehämmertes Blech hatten das specifische Gewicht: 8,952. Krystallisirtes Kupfer zeigte das specifische Gewicht: 8,940. Bei dem unter einer Decke von Glas und Borax geschmolzenen Kupfer schwankte das specifische Gewicht von 7,720 bis 8,762.

Das Kupfer ist eins der dehnbarsten und zähesten Metalle und leitet die Wärme sehr gut. Es besitzt die Eigenschaft, sich schweissen zu

lassen, in bedeutendem Grade. Dies erkennt man leicht schon an dem durch Wasserstoffgas bei Glühhitze aus dem Oxyde reducirten matten Kupfer, welches durch Drücken und Schmieden zusammenhängende, glänzende Kupfermassen giebt. Osann hat die Eigenschaft des pulverförmigen Kupfers, sich schweissen zu lassen, benutzt, um Abdrücke von Medaillen darzustellen (Pogg. Annalen, Bd. 52, S. 406). Die Galvanoplastik macht dies Verfahren entbehrlich.

Das Kupfer hat viel weniger Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, als das Eisen, es zersetzt das Wasser nur bei Hellrothglühhitze und in geringer Menge. Das unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Kupferpulver verwandelt sich an der Luft in Kupferoxydul, das bei höherer Temperatur reducirte und das Kupfer in dichten Massen halten sich unverändert, selbst in feuchter Luft, wenn diese frei ist von Kohlensäure. In feuchter, kohlensäurehaltiger, also in gewöhnlicher Luft bekommt das Kupfer einen grünen Ueberzug von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, sogenannten Grünspahn (*Aerugo nobilis*). Beim starken Erhitzen überzieht sich das Metall mit einer schwarzen Kruste von Kupferoxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); bei schwächerem Erhitzen bildet sich ein rother Ueberzug von Oxydul. Man erzeugt auf kupfernen Gefässen diesen rothen Ueberzug (rothe Bronze), welcher der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit besser widersteht als das Metall, künstlich dadurch, dass man dieselben mit einem Gemenge aus Eisenoxyd und Wasser anstreicht, darauf erhitzt und dann abreibt, oder dadurch, dass man sie mit einer Auflösung von 2 Thln. Grünspahn und 1 Thl. Salmiak in Essig, welche man mit so viel Wasser verdünnt hat, dass sie nur äusserst schwach nach dem Kupfersalze schmeckt, siedend heiss übergiesst oder damit einige Minuten kocht (Berzelius).

Schwächere Säuren, z. B. die Essigsäure, haben keine Wirkung auf das Kupfer, wenn nicht gleichzeitig der Sauerstoff der atmosphärischen Luft einwirken kann, in welchem Falle dann das Kupfer sich sehr rasch oxydirt und ein Kupfersalz entsteht. Man kann deshalb schwache Säuren oder saure Speisen in vollkommen blanken (oxydfreien) kupfernen Geschirren kochen, ohne dass Kupfer aufgelöst wird, weil der entweichende Wasserdampf den Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert, aber man darf sie nicht in denselben erkalten lassen.

In sehr fein zertheiltem Zustande wird das Kupfer von concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas gelöst. Auf compactes Kupfer wirkt die Säure kaum ein; ist aber der Luftzutritt gestattet, so erfolgt, wie bei der Einwirkung anderer Säuren, sehr schnell die Bildung eines Kupfersalzes (Kupferblech, mit Salzsäure befeuchtet, als eudiometrisches Mittel). Ebenso löst sich das Kupfer in Salzsäure, wenn gleichzeitig Eisenoxyd (Eisenchlorid) vorhanden ist, worauf Fuchs seine Methode zur Bestimmung der Eisenoxyde gegründet hat.

Das Kupfer zerlegt unter Mitwirkung der Sauerstoffsäuren das Wasser nicht. Es wird z. B. nicht von verdünnter Schwefelsäure gelöst. Auf

concentrirte Schwefelsäure wirkt es beim Erhitzen, es zerlegt die Säure selbst und es entsteht schwefelsaures Kupferoxyd, unter Entweichen von schwefliger Säure. Auf Salpetersäure wirkt das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig, es entweicht Stickstoffoxydgas (auch Stickstoffgas) und es bildet sich salpetersaures Kupferoxyd. Daher ist Salpetersäure das vorzüglichste Auflösungsmittel für Kupfer.

Ammoniak veranlasst, wie Säuren, die Oxydation des Kupfers, in Folge seiner Neigung, sich mit Kupferoxyd zu verbinden. Auch Salze, namentlich Ammonsalze und Kochsalz, greifen das Kupfer stark an. Der Kupferbeschlag der Schiffe wird vom Meerwasser bedeutend gelöst.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Kupfer, in Folge der Bildung von Schwefelkupfer, an der Oberfläche geschwärzt; daher laufen die blanken Kupfergeschirre in den Küchen an, wenn die Cloaken ausgebracht werden.

Verbindungen des Kupfers.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Kupfers bekannt, das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd. Die Existenz einer vierten Oxydationsstufe (Säure) ist durch Frémy, Krüger und Crum wahrscheinlich geworden. Die Zusammensetzung der Oxyde ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

				In 100	
		Kupfer.	Sauerstoff.	Kupfer.	Sauerstoff.
Kupferoxydul .	Cu_2O	100	12,60	88,80	11,20
Kupferoxyd .	CuO	100	25,21	79,87	20,13
Kupfersuperoxyd	CuO_2	100	50,43	66,48	33,52.

Kupferoxydul. Rothes Kupferoxyd, Formel: Cu_2O; Aequivalent: 71,44 oder 893,2. In 100: Kupfer 88,8, Sauerstoff 11,2.

Das Kupferoxydul findet sich in der Natur in ausgezeichneten rothen Octaëdern; es führt den Namen Rothkupfererz (siehe Kupfererze). Künstlich kann das Kupferoxydul auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

Man glüht ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Kupferfeilspähnen oder gefälltem Kupfer (Chenevix), oder schichtet dünne Kupferbleche mit dünnen Lagen von Kupferoxyd in einem Tiegel, glüht und entfernt das überschüssig vorhandene Kupfer (Berzelius).

Schmilzt man ein Gemenge aus 6 Theilen trocknem kohlensauren Natron und 5 Theilen Kupferchlorür (durch Verdampfen einer Chloridlösung und Erhitzen des Rückstandes dargestellt) und laugt man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt Kupferoxydul als rothes Pulver zurück (Liebig).

Wird Schweinfurter Grün mit überschüssigem Aetzkali erhitzt und das arsensaure Kali durch Wasser entfernt, so bleibt ebenfalls Kupferoxydul zurück (Liebig).

Am bequemsten lässt sich das Oxydul auf folgende Weise darstellen. Man vermischt eine Lösung von Kupfervitriol mit so viel Traubenzucker (Stärkezucker, Honig), dass Kalilauge, welche man alsdann zusetzt, keinen Niederschlag hervorbringt, oder dass sich der anfangs entstandene Niederschlag in der Kalilauge zu einer schön blauen Flüssigkeit wieder auflöst. Aus dieser alkalischen Lösung scheidet sich dann, bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, Kupferoxydul in Krystallen ab, beim Erwärmen sogleich, als anfangs gelbes, dann ausgezeichnet schön rothes krystallinisches Pulver (Böttger, Trommer).

Das Hydrat des Oxyduls wird durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder einer Kupferoxydulsalzlösung (s. unten) mit Natronlauge als gelbes krystallinisches Pulver erhalten, das sich an der Luft, durch Aufnahme von Sauerstoff, schnell in Oxydhydrat verwandelt. Ob der bei der Darstellung des Oxyduls mittelst Traubenzucker anfangs entstehende gelbe Niederschlag ebenfalls Hydrat ist oder aber amorphes Oxydul, ist noch nicht entschieden. Böttger hält ihn für das Hydrat und giebt folgendes Verfahren zur Darstellung. Man übergiesst feuchtes Oxydhydrat mit einer Auflösung von Milchzucker, die mit kohlensaurem Natron vermischt ist, und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden.

Das Kupferoxydul tritt in rothen Krystallen oder als ein rothes Pulver auf. Es verändert sich an der Luft nicht. Mit verdünnten Sauerstoffsäuren übergossen, wird es zersetzt; es löst sich Kupferoxyd und metallisches Kupfer bleibt zurück. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in weisses Chlorür, das sich in der überschüssigen Säure farblos auflöst. Ist eine geringe Menge von Chlorid vorhanden, so hat die Lösung eine braune Farbe. Von Ammoniakflüssigkeit wird es farblos gelöst. Lässt man metallisches Kupfer mit einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit, welche atmosphärische Luft enthält, in einer verkorkten Flasche einige Zeit in Berührung, so entsteht eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Giesst man diese Lösung aus, so färbt sie sich blau, durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Oxyd. Bringt man die blaue Flüssigkeit wieder zurück in die Flasche zu dem Kupfer, so wird sie in Folge der Bildung von Oxydul, durch Einwirkung des Kupfers, wieder farblos.

Den Glasflüssen ertheilt das Kupferoxydul eine rothe Farbe, welche bei Zutritt von Sauerstoff, durch Bildung von Oxyd, leicht in Grün übergeht, die Gegenwart von desoxydirenden Substanzen, z. B. von Zinn oder von Eisenoxydul, verhindert den Uebergang in Oxyd (II. 2, Seite 537).

Die Kupferoxydulsalze sind sehr wenig gekannt; sie sind farblos, gelb oder roth. Die Auflösung derselben (oder des Chlorürs) verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen daraus gelbes oder bräunlichgelbes Oxydulhydrat.

Kohlensaures Kali und Natron fällen gelbes kohlensaures Kupferoxydul.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon bewirken keine Fällung; die im ersten Augenblicke farblose Flüssigkeit wird sehr schnell blau.

Blutlaugensalz erzeugt einen weissen Niederschlag, der sehr schnell röthlich, später braunroth wird. Rothes Blutlaugensalz bringt sogleich einen braunrothen Niederschlag hervor.

Jodkalium bringt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür hervor; Rhodankalium einen weissen Niederschlag von Rhodanür.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelkupfer.

Durch den Sauerstoff der Luft, durch Erhitzen mit Salpetersäure und durch Chlor werden die Oxydulsalzlösungen sehr leicht in Oxydsalzlösungen umgewandelt. Es ist deshalb schwierig, die reinen Oxydulreactionen mit den Reagentien zu erhalten, indem schon die von denselben absorbirte Luft eine theilweise Oxydation bewirkt, und bei Analysen hat man es deshalb fast stets nur mit Oxydlösungen zu thun.

Eine Lösung, welche sehr gut benutzt werden kann, um das Verhalten der Lösungen der Kupferoxydulsalze gegen Reagentien zu zeigen, oder um daraus mittelst Natronlauge das Oxydulhydrat zu fällen, entsteht, wenn man unterschwefligsaures Natron zu einer Kupfervitriollösung giebt, bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Auch die Lösung des Chlorürs in Salzsäure ist dazu geeignet.

Kupferoxyd. Formel: CuO; Aequivalent: 39,72 oder 496,6. In 100: Kupfer 79,87, Sauerstoff 20,13. Das Kupferoxyd ist in Nordamerika am Lake superior in braunschwarzen Massen gefunden worden; es hat den mineralogischen Namen Kupferschwärze erhalten (Pogg. Annalen, Bd. 80, Seite 286).

Wird Kupfer unter Zutritt der Luft zum lebhaften Glühen erhitzt, so überzieht es sich mit einer abspringenden Kruste von oxydulhaltigem Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag), die durch längeres Calciniren in reines Oxyd verwandelt werden kann. Auf diese Weise bereitet man das Oxyd bisweilen aus Kupferdrehspähnen oder Blechabfällen.

Am häufigsten wird das Oxyd durch Erhitzen des salpetersauren Kupferoxyds dargestellt. Man löst das reinste Kupfer in reiner Salpetersäure, filtrirt die Lösung von dem etwa gebliebenen Rückstande, dampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne und glüht das trockne Salz in einem hessischen Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure, bis also nicht mehr rothe Dämpfe entweichen. Benetzt man Kupferhammerschlag mit Salpetersäure und glüht man, so wird das darin enthaltene Oxydul ebenfalls in Oxyd umgewandelt. — Kohlensaures Kupferoxyd hinterlässt beim Glühen Oxyd.

Tröpfelt man die Lösung eines Kupferoxydsalzes in verdünnte Natronlauge, so scheidet sich Kupferoxydhydrat als voluminöser blauer Niederschlag aus. Dasselbe entlässt äusserst leicht das Hydratwasser und wird zu schwarzem Kupferoxyd, so wenn es in der Flüssigkeit erhitzt wird, oder längere Zeit in der Flüssigkeit bleibt und beim Trocknen in höherer Temperatur. Um das Hydrat unverändert zu erhalten, muss man mit verdünnten und kalten Lösungen operiren und den Niederschlag unterhalb 25° C., am besten aber im Vacuo trocknen. Es bleibt dann in bläulich-grünen Stücken zurück. Frémy giebt ihm die Formel CuO, 2HO. Nach Palmstedt erhält man das Hydrat am beständigsten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd, das mit kochendheissem Wasser ausgewaschen ist, mit Natronlauge übergiesst. Es ist dann körnig schwer und lässt sich gut auswaschen.

Das aus Kupferoxydhydrat und kohlensaurem Kupferoxyd dargestellte Kupferoxyd ist ein zartes schwarzes Pulver; das durch Glühen von Kupfer bereitete Oxyd stellt zusammengesinterte schwarzgraue Schuppen dar; das aus dem Salpetersäure-Salze erhaltene Oxyd ist, je nach der Temperatur, welche man gab, ein weniger oder mehr zusammengesintertes, schwarzes oder schwarzgraues Pulver. In sehr hoher Temperatur schmilzt das Oxyd zu einer oxydulhaltigen Masse.

Das Kupferoxyd ist ausgezeichnet wegen der Leichtigkeit, mit welcher es reducirt wird. Wasserstoffgas bewirkt die Reduction weit unter der Glühhitze (Magnus). Bringt man das in einem Löffel erhitzte Oxyd in eine Flasche, worin sich Wasserstoffgas befindet, so verglimmt es zu metallischem Kupfer. Wird es mit organischen Substanzen geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff derselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure. Diese Eigenschaft ist es, welche das Oxyd zur Elementaranalyse organischer Körper geeignet macht.

Das Kupferoxyd ist eine starke Base, indess eine weniger starke als das Oxydul. Die Kupferoxydsalze sind gewöhnlich blau oder grün, wenn sie Wasser enthalten, aber weiss in wasserfreiem Zustande. Selbst die neutralen reagiren stark sauer. Sie wirken brechenerregend und giftig. Ihre Wirkung wird zum Theil durch Zucker aufgehoben, besonders aber durch Eiweiss, welches eine unlösliche Verbindung mit denselben giebt, weshalb man auch Eiweiss als Gegengift bei Vergiftungen mit Kupfersalzen anwendet.

Die Lösungen der Kupferoxydsalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt.

Natronlauge und Kalilauge, in geringer Menge zu denselben gegeben, bringen einen grünlich-blauen Niederschlag hervor, welcher basisches Salz ist; in grösserer Menge einen blauen Niederschlag von Oxydhydrat, der sich beim Erhitzen in schwarzes Oxyd verändert.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt zuerst ebenfalls einen grünlichblauen Niederschlag von basischem Salze; dieser löst sich aber im Ueberschuss von Ammoniak mit intensiv lasurblauer Farbe auf. Kupfersalz-

lösungen, welche so verdünnt sind, dass sie farblos erscheinen, werden durch Ammoniakflüssigkeit noch bemerkbar blau gefärbt. Natronlauge scheidet aus der ammoniakalischen Lösung beim Erhitzen das Kupferoxyd vollständig ab.

Kohlensaures Kali und Natron fällen einen blauen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, welches beim Erhitzen schwarzbraun wird.

Kohlensaures Ammon wirkt wie Ammoniakflüssigkeit; die entstehende ammoniakalische Auflösung ist aber nicht so intensiv blau.

Kohlensaurer Baryt scheidet schon in der Kälte den grössten Theil des Kupferoxyds als basisch kohlensaures Kupferoxyd ab; beim Kochen wird schwarzes Kupferoxyd vollständig gefällt. Aus einer Lösung, welche Kupferoxyd und Kupferoxydul enthält, kann daher das erstere durch kohlensauren Baryt entfernt werden (H. Rose).

Blutlaugensalz bringt in den Lösungen einen sehr ausgezeichneten braunrothen Niederschlag von Kupfereisencyanür hervor; in sehr verdünnten Lösungen eine rothe Färbung. Der Niederschlag löst sich in Ammoniakflüssigkeit und scheidet sich aus dieser Lösung beim Verdunsten ab. Versetzt man daher eine, selbst höchst verdünnte Kupfersalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, fügt man dann einige Tropfen Blutlaugensalz hinzu, filtrirt man und lässt man das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man die charakteristische rothe Verbindung. Auf diese Weise sollen sich, nach Warrington, so kleine Mengen von Kupfer auffinden lassen, wie sie auf andere Weise nicht zu finden sind.

Jodkalium erzeugt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür, unter Abscheidung von Jod, welches durch den Geruch leicht zu erkennen ist und welches sich in dem überschüssig zugesetzten Jodkalium auflöst ($2\,CuO, SO_3$) und $2\,KaJ$ geben: $2\,(KaO, SO_3$ und Cu_2J und $J)$. Aus Lösungen von Kupferoxydsalzen, zu denen man desoxydirende Substanzen, z. B. schweflige Säure oder Eisenvitriollösung, gegeben hat, fällt Jodkalium Kupferjodür, ohne dass Jod frei wird. Rhodankalium verhält sich dem Jodkalium ähnlich.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelkupfer; sehr verdünnte Lösungen werden braun gefärbt. Das Schwefelammonium löst leicht geringe Mengen der Niederschläge auf.

Aus den Auflösungen der Kupferoxydsalze wird das Kupfer durch Zink, Eisen, Blei und die anderen leichter oxydirbaren Metalle gefällt, indem diese sich auflösen und die Stelle des Kupfers einnehmen. Bringt man in eine, selbst höchst verdünnte Lösung eines Kupferoxydsalzes ein Stück blankes Eisen (Messerklinge, Stricknadel, Nähnadel), so überzieht sich dasselbe mit einer rothen Kupferhaut. Ein höchst empfindliches Erkennungsmittel des Kupfers. Auch Phosphor scheidet das Kupfer aus

Kupferoxydsalz-Lösungen ab, und unter Umständen schön krystallisirt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, Seite 126).

Der Weingeistflamme ertheilen die Kupferoxydsalze eine blaue oder grüne Farbe.

Glasflüsse werden durch die Kupferoxydsalze, sowie durch Kupferoxyd bläulichgrün gefärbt, und dieselbe Färbung erhalten die Phosphorsalzperle und Boraxperle in der äusseren Löthrohrflamme. Ein Zusatz von Zinn zu diesen grünen Perlen bewirkt Desoxydation des Kupferoxyds, wodurch dieselben farblos und beim Erkalten roth oder rothbraun (leberfarbig) werden. Durch die innere Flamme allein lässt sich diese Desoxydation auch, aber schwieriger, bewerkstelligen.

Fette und fette Oele lösen das Kupferoxyd und Kupfersalze auf, indem Verbindungen des Oxyds mit den fetten Säuren entstehen; sie werden dadurch grün gefärbt und man darf sie deshalb nicht in kupfernen Gefässen, in denen sie die Oxydation des Kupfers befördern, aufbewahren. Varrentrapp giebt an, dass man in kupferhaltigem Branntweine das Kupfer bisweilen durch ein Stückchen Butter nachweisen könne, welches sich darin nach 12 bis 24 Stunden grün färbe.

Giebt man zu der Lösung eines Kupferoxydsalzes Weinsäure, Zucker oder manche andere organische Körper, so wird dadurch das Gefälltwerden des Kupferoxyds durch Kali oder Natron verhindert; es entsteht auf Zusatz dieser Alkalien eine lasurblaue Lösung, ähnlich der ammoniakalischen Kupferoxydsalzlösung.

Den starken Basen gegenüber verhält sich das Kupferoxyd als schwache Säure. So löst sich Kupferoxydhydrat in concentrirter Kalilauge und Natronlauge zu einer blauen Lösung, welche beim Erhitzen schwarzes Kupferoxyd fallen lässt (Frémy). Schmilzt man 4 bis 6 Thle. Kalihydrat mit 1 Thl. Kupferoxyd und lässt man langsam erkalten, so bleibt nach dem Behandeln der Masse mit Wasser und Abschlämmen ein Theil des Kupferoxyds in glänzenden Tetraëdern zurück, ein Beweis, dass sich beim Schmelzen ein Theil des Oxyds löste und beim Erkalten krystallisirt ausschied (Becquerel).

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupferoxyd nicht auf, setzt man aber zu derselben einige Tropfen Säure oder ein Ammonsalz, z. B. kohlensaures Ammon, so entsteht eine dunkel lasurblaue Flüssigkeit, welche ein basisches Kupferoxydsalz enthält. Kane erhielt bei einer Gelegenheit ein unlösliches Ammoniak-Kupferoxyd (Kupferoxyd-Ammoniak) durch Fällen einer Auflösung von Kupferchlorid mit Ammoniakflüssigkeit, dessen Zusammensetzung der Formel: $3\,CuO, 2\,H_3N + 6\,HO$ entsprach. Eine andere Verbindung von Kupferoxyd und Ammoniak wird unten, beim chromsauren Kupferoxyd, angeführt werden. Lässt man metallisches Kupfer in einem viel Luft enthaltenden verkorkten Gefässe mit Ammoniakflüssigkeit längere Zeit in Berührung, unter bisweiligem Oeffnen des Gefässes, um der Luft Zutritt zu gestatten, so erhält

man eine blaue Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak. Zink fällt daraus das Kupfer.

Kupfersuperoxyd, CuO_2. Man erhält, nach Thénard, Kupfersuperoxyd, wenn man gelatinöses Kupferoxydhydrat bei 0° C. mit höchst verdünntem Wasserstoffsuperoxyd übergiesst. Es ist ein gelbbraunes Pulver, das mit Säuren übergossen Kupferoxydsalz und Wasserstoffsuperoxyd giebt.

Kupfersäure, Kupfersesquioxyd (?). Wenn man, nach Krüger, Chlorgas durch Kalilauge leitet, worin Kupferoxydhydrat suspendirt ist, so entsteht eine schön rothe Lösung, die sich aber bald, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd zersetzt. — Giebt man zu in Wasser vertheiltem Chlorkalk salpetersaures Kupferoxyd, so entsteht, nach Krüger und Crum, ein anfangs grünlicher, später carmoisinrother Niederschlag, der beim Stehen, Filtriren und Auswaschen, unter Sauerstoffentwickelung blau wird. Crum, welcher denselben genauer untersucht hat, hält ihn für die Verbindung von Kalk mit einem Sesquioxyd des Kupfers: Cu_2O_3, während ihn Krüger für kupfersauren Kalk nimmt. — Frémy erhielt durch Behandeln von Kupferoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali eine braune Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser Kupferoxyd absetzte und Sauerstoff entwickelte. Durch Schmelzen einer Legirung aus Kupfer und wenig Zink mit Salpeter resultirte eine Masse, welche mit Wasser eine Lösung gab, die anfangs rosenroth war, bald aber blau und violett wurde und sich endlich unter Absatz von Kupferoxyd und Entwickelung von Sauerstoffgas rasch zersetzte. (Krüger Pogg. Annalen Bd. 62, S. 445. W. Crum, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, Seite 213. Frémy, Pharm. Centralblatt 1845, Seite 171).

Verbindungen mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Phosphor.

Wasserstoffkupfer. Wenn man aus 1 Thl. unterphosphorigsaurem Baryt, in Wasser gelöst, den Baryt durch Schwefelsäure ausfällt, dann eine concentrirte Lösung aus $^8/_{10}$ Thln. schwefelsaurem Kupferoxyd zusetzt und mässig erwärmt (nicht über 70°), so wird die Flüssigkeit grün und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der allmälig kermesfarben wird. Kühlt man nun schnell ab, so lässt sich derselbe auf einem Filter sammeln, ohne dass er Veränderung erleidet. Er ist, nach Wurtz, Wasserstoffkupfer von der Formel HCu_2, zerfällt bei 60° in Kupfer und Wasserstoffgas, entzündet sich in Chlorgas und giebt mit Salzsäure, unter Entwickelung des Wasserstoffs der Verbindung und des Chlorwasserstoffs, Kupferchlorür. Nach Poggendorf entsteht dieselbe Verbindung an der negativen Elektrode, wenn man schwach angesäuerte, hinreichend verdünnte Kupfervitriollösung durch einen galvanischen Strom von mässi-

ger Stärke zersetzt. Sie kann, so entstanden, nicht gesammelt werden, da sie sich beim Oeffnen der Kette allmälig zersetzt, nämlich Wasserstoffgas ausgiebt. (Pharm. Centralblatt 1849, Seite 57).

Stickstoffkupfer. Die Veränderungen im Aeussern, welche metallisches Kupfer beim Erhitzen in Ammoniakgas erleidet, waren Veranlassung, dabei die Bildung von Stickstoffkupfer anzunehmen. Untersuchungen von Schrötter (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 37, Seite 131 und 136) haben indess gezeigt, dass auf diesem Wege keine Verbindung des Stickstoffs mit Kupfer entsteht, dass aber Stickstoffkupfer erhalten werden kann durch Erhitzen von Kupferoxyd in Ammoniakgas. Sehr fein zertheiltes, durch Kalilauge heiss gefälltes Kupferoxyd wird in einer Glasröhre, in einem Leinölbade, bis auf 250° C. erhitzt und alsdann trocknes Ammoniakgas über dasselbe geleitet. Das Kupferoxyd wird dadurch grünlich schwarz, indem Stickstoffkupfer entsteht, aber die vollständige Umwandlung erfordert ein sehr anhaltendes Behandeln mit Ammoniakgas und ein öfteres Zerreiben des Inhalts der Röhre.

Das Stickstoffkupfer verpufft, jedoch nur gelinde, mit rothem Lichte, beim Erhitzen in einer Glasröhre, wobei Stickstoff entweicht, gemengt mit Stickstoffoxyd, wenn demselben Kupferoxyd beigemengt war. In Chlorgas verwandelt es sich in Kupferchlorid unter Freiwerden von Stickstoff; mit Salzsäure giebt es Chlorkupfer und Salmiak; Schwefelsäure zerlegt es in Metall und Stickstoffgas; Salpetersäure oxydirt es heftig.

Die Analyse ergab die Formel: Cu_6N (in 100: Kupfer 93,07, Stickstoff 6,93), so dass also nur die Hälfte des Stickstoffs, welcher aus dem Ammoniak frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet:

$$6\ CuO \text{ und } 2\ H_3N \text{ geben } 6\ HO \text{ und } Cu_6N \text{ und } N.$$

Kohlenstoffkupfer. Wenn man Kupferblech zwischen Kienruss längere Zeit hindurch glüht und dann Schmelzhitze giebt, so resultirt ein, höchstens 0,2 Proc. Kohlenstoff enthaltendes Kupfer. Auch bei dem Hammergahrmachen (siehe hüttenmännische Gewinnung des Kupfers) kann das Kupfer kohlenstoffhaltig werden (*overpoling*). Kohlenstoffhaltiges Kupfer ist gelbroth; die Oberfläche desselben erscheint nach dem Erstarren gestrickt, es lässt sich in der Kälte hämmern, aber in der Glühhitze wird es brüchig und bröcklich. Es ist also rothbrüchig.

Phosphorkupfer. Wird Phosphor auf glühende Kupferfeilspähne oder auf schmelzendes Kupfer geworfen, oder schmilzt man Kupfer mit Phosphorsäure oder Phosphorsäure-Salzen und Kohle, so nimmt das Kupfer wechselnde Mengen von Phosphor auf. Bei geringem Gehalt an Phosphor ist das phosphorhaltige Kupfer noch roth, bei grösserem ist es aber stahlgrau. Es ist leichtflüssiger als reines Kupfer und so hart, dass es zu schneidenden Werkzeugen verbraucht werden kann.

Kupfer, auf welches im schmelzenden Zustande Phosphor geworfen war, und welches man dann mit einem Eisenstabe umgerührt hatte, enthielt, nach Perry, 0,93 bis 2,4 Proc. Phosphor und 2 bis 2,4 Proc. Eisen.

Schwache Salpetersäure löste aus dem phosphorreichen Metalle das Kupfer und liess Phosphoreisen ($Fe_5 P_2$) als schwarzes Pulver zurück. Das Metall zeigte sich sehr widerstandsfähig gegen Seewasser und ist deshalb zum Schiffbeschlage besser geeignet als reines Kupfer (Pharm. Centralblatt 1850, Seite 300).

Wird das phosphorsaure Kupferoxyd, welches 2 Aeq. Kupferoxyd enthält, in einem Strome Wasserstoffgas heftig geglüht, so verwandelt es sich in grauschwarzes krystallinisches Halb-Phosphorkupfer: $Cu_2 P$.

Leitet man Phosphorwasserstoffgas in Kupfervitriol-Lösung, so scheidet sich, sehr langsam, ein schwarzer Niederschlag von Drittel-Phosphorkupfer: $Cu_3 P$ ab, der beim gelinden Erwärmen im Vacuo kupferroth wird, sich in feuchter Luft leicht oxydirt und der, vor dem Erhitzen, mit concentrirter Salzsäure Phosphorwasserstoffgas giebt (H. Rose, Buff). Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kupferchlorid, Kupferoxyd oder Kupfersulfuret in Phosphorwasserstoffgas. Sie ist, so erhalten, ein schwarzes Pulver, das in höherer Temperatur grauschwarz, metallglänzend wird.

Kocht man, nach Casoria (Berzelius' Jahresbericht 24, 144), Phosphor mit Wasser in einem Kolben und leitet man die Dämpfe, welche Phosphordampf enthalten, in eine Auflösung von Kupferchlorid oder von essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Viertel-Phosphorkupfer, $Cu_4 P$. Derselbe schmilzt bei Ausschluss der Luft so leicht wie Schwefelantimon, zu rothgelben metallglänzenden Kugeln. Aus einer Lösung von Kupfervitriol resultirt auf angegebene Weise nur metallisches Kupfer.

Behandelt man Kupferchlorür, Kupferoxydul und Halb-Schwefelkupfer in einem Strome Phosphorwasserstoffgas, so bildet sich Sechstel-Phosphorkupfer: $Cu_6 P$, das im Aeusseren der Verbindung: $Cu_3 P$ gleicht (H. Rose).

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt, von denen die eine, das Subsulfuret oder Halb-Schwefelkupfer, dem Kupferoxydul, die andere, das Sulfuret oder Einfach-Schwefelkupfer, dem Kupferoxyd entspricht.

Kupfersubsulfuret; Halb-Schwefelkupfer. Formel: $Cu_2 S$; Aequivalent: 79,44 oder 993,2. In 100: Kupfer 79,87, Schwefel 20,13.

Dies, dem Kupferoxydul proportionale Schwefelkupfer ist die beständigste Verbindung des Kupfers mit Schwefel und ist eine starke Sulfobase. Es findet sich in der Natur 1 und 1axig krystallisirt und wird von den Mineralogen Kupferglanz genannt. In Verbindung mit Schwefeleisen bildet es das Buntkupfererz und den Kupferkies (siehe Kupfererze). Es ist auch in den Fahlerzen enthalten und in diesen theilweis durch Schwefelsilber vertreten (siehe unten).

Reibt man 4 Theile fein zertheiltes Kupfer und 1 Theil Schwefel

zusammen, so erfolgt die chemische Vereinigung zu Kupfersubsulfuret, je nach dem Grade der Zertheilung, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwas erhöhter Temperatur, unter beträchtlicher Erhitzung, die sich bis zum Erglühen steigern kann (Winkelblech, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 21, Seite 34). Sehr dünnes Kupferblech oder eine Spirale aus dünnem Kupferdraht verbrennen mit rothem Lichte zu Subsulfuret, wenn sie erhitzt in einen Kolben gebracht werden, in dem man Schwefel so stark erhitzt, dass er ganz mit braunrothem Schwefeldampfe erfüllt ist. Das Sulfuret schmilzt dabei. Erhitzt man 8 Theile Kupferfeilspähne mit 3 Thln. Schwefel, so bildet sich ebenfalls leicht, und unter lebhaftem Erglühen, das Subsulfuret.

Bei der Darstellung desselben im Grossen, behufs der Benutzung zur Fabrikation von Kupfervitriol (siehe schwefelsaures Kupferoxyd) erhitzt man Abfälle von Kupferblech in einem besondern Ofen zum starken Glühen, wirft dann Schwefel in den Ofen und verschliesst ihn, wo dann die Bildung des Sulfurets erfolgt. Das Subsulfuret tritt, so dargestellt, häufig in Krystallen des regulären Systems auf, welche also verschieden sind von den Krystallen des natürlichen Subsulfurets, des Kupferglanzes. Bisweilen finden sich solche Krystalle auch in Kupferöfen und G. Rose erhielt sie durch Schmelzen des natürlichen Subsulfurets und langsames Erstarrenlassen.

Das Kupfersubsulfuret ist schwarzgrau, sehr weich und schmilzt weit leichter als Kupfer. Es entlässt in hoher Temperatur den Schwefel nicht, auch nicht, wenn man es unter Wasserstoffgas erhitzt. Beim Rösten an der Luft verwandelt es sich in schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferoxyd. Kalte Salpetersäure nimmt daraus die Hälfte Kupfer auf und lässt Einfach-Schwefelkupfer zurück. Mit Kupferoxyd geglüht giebt es schweflige Säure und Kupfer oder Kupferoxydul.

Das Kupfersubsulfuret kann in einigen Mineralien durch Silbersulfuret vertreten werden, was Isomorphie beider Sulfurete anzeigt. An den natürlich vorkommenden Sulfureten giebt sich die Isomorphie nicht kund, der Kupferglanz krystallisirt, wie oben gesagt, 1 und 1 axig, während der Silberglanz, das Silbersulfuret, in Gestalten des regulären Systems auftritt. Aber das künstlich dargestellte Kupfersubsulfuret tritt, wie angeführt, ebenfalls in Krystallen des regulären Systems auf, und das geschmolzene natürliche Subsulfuret nimmt beim Erstarren diese Form an. Die Isomorphie der beiden Verbindungen ist also durch Dimorphie verstärkt. Da das Kupfersubsulfuret die Formel: Cu_2S hat, das Silbersulfuret die Formel: AgS, so muss man annehmen, dass 2 Aeq. Kupfer isomorph sind mit 1 Aeq. Silber (siehe Isomorphie, im ersten Theil).

Kupfersulfuret. Einfach-Schwefelkupfer. Formel: CuS; Aequivalent: 47,72 oder 596,6. In 100: Kupfer 66,5 Schwefel 33,5.

Das Kupfersulfuret findet sich, jedoch nur selten, in der Natur, als schwarzblaue zerreibliche Masse (Kupferindig). Man erhält es durch Fällen der Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlags, welcher nach dem Trock-

nen grünlich schwarz erscheint und sich während des Trocknens äusserst leicht theilweis oxydirt.

Dem Kupferindig in der Farbe gleichend erhält man das Sulfuret auch auf folgende Weise. Man fällt aus einer siedenden Auflösung von Kupfervitriol, durch Zink, metallisches Kupfer in fein zertheiltem Zustande, wäscht dasselbe gut aus, trocknet es, mengt $2^1/_2$ Thle. davon mit $1^1/_2$ Thln. Schwefelblumen und erwärmt das Gemenge über der Spirituslampe so, dass der überschüssige Schwefel nicht abbrennt sondern sublimirt. Hat das Gemenge eine sandig trockne Beschaffenheit angenommen, so ist das Präparat fertig. Es hat nach dem Erkalten eine tief dunkelblaue Farbe. Sollte es die gewünschte Farbe noch nicht besitzen, so wird das Erwärmen unter Schwefelzusatz wiederholt. Der Ueberschuss an Schwefel wird durch Kochen mit Kalilauge beseitigt werden. Unter dem Polirstahle nimmt dies Sulfuret ein schön glänzendes stahlblaues Ansehen an. Mit Oel und Firniss abgerieben giebt es ein schönes Veilchenblau. (Elsner, Mittheilungen 1846 bis 1848. Seite 57).

Schmilzt man Kupfer mit Kaliumsupersulfuret (Schwefelleber) und behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt Kupfersulfuret in kleinen, glänzenden, bläulichen Krystallen zurück.

Das Kupfersulfuret ist nicht sehr beständig. Es giebt beim Erhitzen Schwefel aus und hinterlässt das Subsulfuret. Es ist, wie dies, eine Sulfobase.

Kupferoxysulfuret. Kupfersulfuret und Kupferoxyd verbinden sich in mehreren Verhältnissen zu Oxysulfuret. Wird in eine ammoniakalische, auf 75 bis 80° C. erhitzte Kupfersalzlösung eine Lösung von Schwefelnatrium getröpfelt, bis die blaue Farbe der Lösung eben verschwindet, so ist der entstandene Niederschlag: $5\,CuS + CuO$ (Pelouze; siehe unten Bestimmung des Kupfers). In höherer Temperatur gefällt, ist der Niederschlag reicher an Kupferoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, ist er reines Sulfuret.

Wenn man metallisches Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wie es für die Bereitung der schwefligen Säure geschieht, so scheidet sich zuerst hellbraunes Kupfersubsulfuret Cu_2S aus. Dies verwandelt sich bald in die schwarze Verbindung: $2\,Cu_2S + CuO$, hierauf entsteht $2\,CuS + CuO$ und schliesslich wird CuS, CuO gebildet (Maumené, Journal für prakt. Chemie, Bd. 40, Seite 104).

Berzelius hält die, mehr oder weniger hellbraunen Niederschläge, welche durch die höheren Schwefelungsstufen von Kalium oder Natrium in den Lösungen der Kupferoxydsalze hervorgebracht werden, für entsprechende Kupfersulfurete.

Selenkupfer. Die Verbindungen des Kupfers mit Selen entsprechen den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und gleichen diesen im Allgemeinen. Halbselenkupfer: Cu_2Se entsteht beim Erhitzen von Kupferfeilspähnen mit Selen. Die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Es ist schwarz bis stahlgrau. Einfach-Selenkupfer: $CuSe$, wird durch Fällen der Kupferoxydsalzlösungen mit Selenwas-

serstoffgas als schwarzer Niederschlag erhalten, der beim Trocknen stahlgrau wird. Er giebt beim Erhitzen die Hälfte des Selengehaltes ab.

Verbindungen mit den Halogenen.

Es sind zwei Verbindungen des Kupfers mit Chlor bekannt, ein Chlorür und ein Chlorid, welche resp. dem Oxydul und Oxyd entsprechen.

Kupferchlorür, Formel: Cu_2Cl; Aequivalent: 98,9 oder 1236,4. In 100: Kupfer 64,16, Chlor 35,84.

Wenn man wasserhaltiges Kupferchlorid erhitzt (zweckmässig in einer Retorte), so entweicht anfangs Wasser, dann Chlor, und es bleibt Kupferchlorür als eine braune Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer bräunlichen Masse erstarrt.

Erhitzt man 2 Thle. Quecksilberchlorid (Sublimat) mit 1 Thl. Kupferfeile, so wird das Chlorür, als Rückstand in der Retorte, als eine gelbliche Masse erhalten (*Resina Cupri*, Boyle).

Digerirt man eine Lösung von Kupferchlorid mit Stücken metallischen Kupfers, so bilden sich allmälig weisse Krystalle von Kupferchlorür; ist freie Salzsäure vorhanden, so entsteht eine Auflösung von Chlorür.

Aus einer Auflösung von Kupferchlorid fällt Zinnchlorür einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kupferchlorür, und übergiesst man Kupferoxydul mit Salzsäure, so verwandelt sich dasselbe in weisses Kupferchlorür, welches sich in einer grösseren Menge Salzsäure auflöst (s. ob.).

Das Kupferchlorür färbt sich an der Luft schnell grün in Folge der Bildung von basischem Chloride. Es ist in Wasser äusserst wenig löslich, gleicht hierin dem Quecksilberchlorür, lösst sich aber in Salzsäure. Aus dieser Lösung scheidet es sich, wenn dieselbe heiss und concentrirt bereitet worden, beim Erkalten in Krystallen aus; durch Verdünnen mit Wasser wird es daraus als weisses Pulver abgeschieden. Die Lösung in Salzsäure wirkt kräftig desoxydirend, entfärbt z. B. frisch gefälltes Berlinerblau. Eisenvitriol fällt daraus metallisches Kupfer.

Man benutzt das Kupferchlorür zur Bereitung des Kupferoxyduls. Seine Lösung in Salzsäure kann, nach Sarpathi, sehr zweckmässig zum Fällen des Jods angewandt werden.

Kupferchlorür-Ammoniak. Ammoniakflüssigkeit lösst das Kupferchlorür leicht auf; die Auflösung ist farblos und wird an der Luft blau; sie kann als eudiometrische Flüssigkeit benutzt werden.

Wenn man eine kalt gesättigte Salmiaklösung, bei Zutritt der Luft, mit Kupferfeilspähnen beinahe zum Sieden erhitzt, so lange keine starke Entwickelung von Ammoniak bemerkbar ist, so resultirt eine Lösung, die beim Filtriren tief blau wird und aus welcher sich kleine weisse Krystalle von Kupferchlorür-Ammoniak $Cu_2Cl + H_3N$ absetzen. Die Entstehung lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$2\,Cu \text{ und } H_4NCl \text{ und } O \text{ geben } Cu_2Cl, H_3N \text{ und } HO.$$

Bei langsamer Abkühlung erhält man die Verbindung in grossen

schön ausgebildeten Rhombendodecaëdern, gemengt mit Krystallen einer blauen Verbindung, von der bei Kupferchlorid die Rede sein wird. Die zuerst aus der heissen Lösung ausgeschiedenen kleinen Krystalle lagern sich rasch ab, entfernt man die darüber stehende Flüssigkeit, bevor sich blaue Krystalle ausscheiden, so erhält man die weisse Verbindung rein. Man befreit sie durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge.

Selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzen sich die kleinen Krystalle des Kupferchlorür-Ammoniaks etwas an der Luft; sie werden matt und bedecken sich mit einer bläulich grünen Schicht; die grösseren Krystalle werden oberflächlich violett. Wasser zerlegt die Verbindung; in Säuren ist sie löslich, auch löslich in Salmiak. Alkohol wirkt nicht zersetzend. Bei 100° giebt sie etwas Ammoniak aus und färbt sich braun; stärker erhitzt entweicht auch nur Ammoniak, kein Salmiak, etwas Kupferchlorür und es bleibt weisses Kupferchlorür.

Am leichtesten erhält man die Verbindung auf folgende Weise. Man filtrirt die oben erwähnte siedende Lösung in die Hälfte ihres Volumens Wasser; dadurch wird der grösste Theil der blauen Verbindung, auch ein Theil der weissen zersetzt; filtrirt von Neuem von dem ausgeschiedenen Kupferoxydulhydrat ab und lässt erkalten. Es scheiden sich dann ziemlich grosse weisse Krystalle, frei von blauen aus. Man wäscht sie mit Alkohol und trocknet sie rasch zwischen Fliesspapier (Ritthausen, Journal für prakt. Chemie, Bd. 60, Seite 370).

Kalium-Kupferchlorür. Eine siedende Auflösung von Chlorkalium lösst das Kupferchlorür auf; beim Erkalten dieser Lösung, in einem verschlossenen Gefässe, entstehen grosse Octaëder des Doppelchlorürs, entsprechend der Formel: $2\ KaCl + Cu_2Cl$ (Mitscherlich).

Natrium-Kupferchlorür ist leicht löslich, daher schwierig krystallisirt zu erhalten.

Kupferchlorid: Formel: $CuCl$. Aequivalent: 67,18 oder 839,8. In 100: Kupfer 47,23, Chlor 52,77.

Kupfer und Kupferchlorür verwandeln sich in trocknem Chlorgase in braunes Kupferchlorid, das an der Luft zu einer erst braunen, concentrirten, dann grünen, verdünnten Flüssigkeit zerfliesst.

Eine Auflösung von Kupferchlorid wird durch Behandeln von Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und kohlensaurem Kupferoxyd mit Salzsäure oder durch Auflösen von Kupfer in Salpetersalzsäure erhalten. Sie entsteht auch bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf metallisches Kupfer unter Zutritt der Luft. Wird die Lösung, welche eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe besitzt, die bei starker Verdünnung in Blau übergeht, verdampft, so schiessen daraus grüne vierseitige Säulen von $CuCl + 2\ HO$ an. — Eine mit Kochsalz vermischte Auflösung von Kupfervitriol lässt, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, erst Glaubersalz und dann überschüssiges Kochsalz auskrystallisiren und giebt dann ebenfalls Krystalle von wasserhaltigem Chlorid (Rieckher).

Die Krystalle des wasserhaltigen Chlorids entlassen beim Erwärmen

das Wasser und es bleibt gelbbraunes wasserfreies Chlorid zurück, das in höherer Temperatur in Chlor und Chlorür zerfällt (siehe Kupferchlorür). Schreibt man mit einer verdünnten, also wenig blau gefärbten Lösung des Kupferchlorids auf Papier, so ist die Schrift nicht sichtbar, sie wird aber beim Erwärmen, durch Verdunsten des Wassers, gelb und sichtbar (sympathetische Dinte). Auch durch Vermischen mit concentrirter Salzsäure färbt sich, durch Wasserentziehung, eine grüne Lösung des Chlorids gelb. Weingeist und Aether lösen das Chlorid, die Auflösung in Weingeist brennt, auf Baumwolle gegossen, mit grüner Flamme.

Es sind mehrere Verbindungen des Kupferchlorids mit Kupferoxyd — basische Chloride, Oxychloride — gekannt. Wird eine Lösung des Kupferchlorids unvollständig ($^3/_5$) mit Kalilauge gefällt, so ist der grüne Niederschlag wasserhaltiges zweifach basisches Chlorid (Bioxychlorid): $CuCl + 2\,CuO + 4\,HO$. Bis zur Verjagung des Wassers erhitzt, hinterlässt derselbe die wasserfreie Verbindung: $CuCl + 2\,CuO$ als braunschwarzes Pulver. Uebergiesst man diese mit Wasser, so werden davon 3 Aeq. aufgenommen und es entsteht die sehr schön grüne Verbindung: $CuCl + 2\,CuO + 3\,HO$. Diese entlässt bei 140° C. 2 Aeq. Wasser und es bleibt $CuCl + 2\,CuO + HO$ als chocoladenfarbenes Pulver (Kane).

Fällt man aus einer Auflösung von Kupferchlorid genau den ganzen Kupfergehalt durch Aetzkali, so ist der schleimige grüne Niederschlag wasserhaltiges dreifach basisches Chlorid (Teroxychlorid): $CuCl + 3\,CuO + 4\,HO$. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine Auflösung von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat digerirt wird, und feuchtes Kupferchlorür ändert sich an der Luft in ein Gemenge von derselben und von Kupferchlorid um, aus welchem letzteres durch Wasser entfernt werden kann ($3\,Cu_2Cl$ und $3\,O$ geben $2\,CuCl$ und $CuCl, 3\,CuO$). Man bereitet dies basische Salz fabrikmässig als Malerfarbe, indem man Kupferbleche, die mit Salzsäure oder Salmiaklösung benetzt sind, der Einwirkung der Luft aussetzt; es führt den Namen Braunschweiger Grün, wird aber jetzt nicht mehr in Braunschweig fabricirt. Auch in der Natur findet sich das dreibasische Kupferchlorid; es führt die Namen: Salzkupfererz, Atacamit, Smaragdo-Chalcit. Die schön grünen Krystalle sind 2- und 2gliedrig und kommen gröblich gepulvert als Streusand vor (Berzelius' Lehrbuch). Beim Erhitzen giebt die natürliche Verbindung, wie die künstliche, Wasser aus und es bleibt braunschwarzes wasserfreies basisches Salz, das mit Wasser übergossen wieder grün wird durch Aufnahme von Wasser.

Wenn man Kupferchlorid-Ammoniak: $CuCl + H_3N$ mit Wasser behandelt, so bleibt wasserhaltiges vierfach basisches Chlorid, (Quateroxychlorid): $CuCl, 4\,CuO + 6\,HO$ als blaugrünes Pulver ungelöst, das beim Erhitzen chocoladenbraun wird (Kane).

Heumann erhielt durch Uebersättigen einer Auflösung von Kupferoxyd in Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit, beim Verdampfen krystalli-

nische Rinden, welche mit Wasser gemischt ein sechsfach basisches Chlorid: CuCl, 6 CuO + 9 HO hinterliessen.

Kupferchlorid-Ammoniak. Kupferchlorid verwandelt sich in trocknem Ammoniakgase in ein blaues Pulver von CuCl, 3 H_3N, das sich völlig in Wasser mit blauer Farbe löst, an der Luft, unter Verlust von Ammoniak, grün wird, in höherer Temperatur Ammoniak, Salmiak, Stickstoff giebt und Kupferchlorür hinterlässt (H. Rose, Faraday).

Wird Ammoniakgas durch eine heisse gesättigte Auflösung von Kupferchlorid geleitet, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, wobei sich die Flüssigkeit siedend heiss erhält, so schiessen beim Erkalten kleine dunkelblaue Octaëder oder Prismen der Verbindung: CuCl, 2 H_3N + HO an.

Erhitzt man die vorige Verbindung bis 150° C., so entlassen sie mit dem Wasser das Ammoniak bis auf 1 Aeq., und es bleibt CuCl, H_3N als grünes Pulver (Kane). Man erhält diese Verbindung daher auch direct, wenn man Kupferchlorid in der Wärme mit Ammoniakgas behandelt (Graham).

Wenn eine Lösung, welche Kupferchlorür-Ammoniak enthält, der Luft ausgesetzt wird, so färbt sie sich, wie oben Seite 196 gesagt, tiefblau. Aus dieser blauen Lösung scheiden sich prächtig blaue, prismatische Krystalle ab, eine Verbindung von Kupferchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid-Ammoniak, entsprechend der Formel: Cu_2 Cl, H_3N + Cu Cl, H_3N + HO. Man erhält dieselben sehr schön auch, wenn man Salmiaklösung und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur lange aufeinander wirken lässt. An der Luft verändern sich die Krystalle, namentlich wenn sie nicht von der Mutterlauge gut befreit sind, sie werden matt und überziehen sich mit einer bläulichgrünen Schicht. Wasser und Alkohol zersetzen die Verbindung. Beim Kochen mit Wasser scheiden sich Kupferoxydul und ein gelbgrünes Pulver ab. In Säuren ist sie ohne Zersetzung nicht löslich. An der Luft geglüht, giebt sie Wasser, Salmiak und Ammoniak mit Zurücklassung von Kupferchlorür (Ritthausen, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 60, Seite 374).

Ammonium-Kupferchlorid. Mit Chlorammonium bildet das Kupferchlorid die Verbindung: AmCl, CuCl + 2 HO. Man erhält sie aus der gemischten Lösung der beiden Chloride beim Erkalten oder Verdunsten in blauen Quadratoctaëdern, die in Wasser unzersetzt löslich sind (Mitscherlich, auch Graham).

Eine mit überschüssiger Ammoniak-Flüssigkeit vermischte Lösung von Kupferoxyd in Salzsäure lieferte Cap und Henry, beim Eindampfen und langsamen Abkühlen, blaue Octaëder, welche nur 1 Aeq. Wasser enthielten und welche durch Wasser zersetzt wurden, während Heumann nach Graham's Vorschrift lichtblaue rhomboëdrische Tafeln bekam, deren Wassergehalt 4 Aeq. betrug (Pharm. Centralblatt. 1845. S. 524), nach Cap und Henry's Vorschrift aber krystallinische Rinden,

welche durch Wasser, unter Ausscheidung eines basischen Chlorids, zersetzt werden.

Hautz giebt an, die Verbindung: AmCl, 2 CuCl + 4 HO wie die analoge Manganverbindung (Bd. II. S. 708) in blaugrünen Krystallen erhalten zu haben.

Wenn man die Mutterlauge von der Bereitung der blauen Verbindung aus Kupferchlorür-Ammoniak und Kupferchlorid-Ammoniak (siehe oben) an der Luft stehen lässt, so färbt sie sich allmälig von oben herab grün und es scheiden sich dann bei niederer Temperatur aus derselben dunkelgrüne Würfel ab, welche der Formel: CuCl, $H_3N + H_4NCl$ entsprechen, nach welcher sie eine Verbindung von Kupferchlorid-Ammoniak und Chlorammonium darstellen oder eine Verbindung von Cuprammoniumchlorid mit Chlorammonium sind: $\left.\begin{matrix}Cu\\H_3\end{matrix}\right\} NCl + H_4NCl$. Sie werden durch Wasser, unter Abscheidung eines blauen, später gelblich grünen Pulvers zerlegt. Mit kaltem Alkohol lassen sie sich abwaschen. Bei 100° bleiben sie unverändert. Geglüht geben sie Ammoniak, Salmiak und lassen Kupferchlorür zurück. In heisser Salzsäure gelöst, geben sie, wie auch die blaue Verbindung, schöne hellblaue Krystalle von Ammonium-Kupferchlorid: AmCl, CuCl + 2 HO. (Ritthausen, a. a. O. Seite 376; über die Entstehung des Braunschweiger Grüns, Seite 378).

Kalium-Kupferchlorid. Wie das Ammonium-Salz zu erhalten, dem es gleicht und dem es auch hinsichtlich seiner Zusammensetzung entspricht (Mitscherlich).

Kupferbromür: Cu_2Br. Weisses in Wasser unlösliches Pulver, dem Chlorür gleichend und im Allgemeinen wie dies zu erhalten, löslich in Bromwasserstoffsäure, auch Salzsäure, durch Wasser wieder fällbar; löslich auch in Ammoniakflüssigkeit. Wird selbst durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber von Salpetersäure (Berthemot, Löwig).

Kupferbromid: CuBr. Eine Lösung des Bromids entsteht beim Behandeln von Kupferoxydhydrat mit wässeriger Bromwasserstoffsäure. Sie ist smaragdgrün, färbt sich beim Abdampfen, so wie durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, in Folge der Entziehung von Wasser, braun. Berthemot und Löwig erhielten aus derselben wasserhaltige Krystalle; Rammelsberg, beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure, wasserfreie glänzende, im Aeussern dem Jod gleichende Krystalle. Durch Eindampfen der Lösung und gelindes Erhitzen des Rückstandes bleibt das Chlorid wasserfrei, als graphitfarbene schmelzbare Masse zurück. In höherer Temperatur entlässt es die Hälfte Brom und es entsteht weisses Bromür.

Kupferbromid-Ammoniak. Das wasserfreie Kupferbromid verwandelt sich in Ammoniakgas in ein voluminöses blaues Pulver von 2 CuBr + 5 H_3N. Es löst sich in wenig Wasser, die Lösung lässt aber beim Verdünnen Oxydhydrat fallen. — Aus einer mit Ammoniak

übersättigten concentrirten Lösung von Kupferbromid fällt Weingeist kleine dunkelgrüne Krystalle von $2\,CuBr + 3\,H_3N$ (Rammelsberg).

Kupferjodür: Cu_2J. Aequivalent: 190,44 oder 2380,5. In 100: Kupfer 33,3, Jod 66,7.

Kupfer im feinzertheilten Zustande vereinigt sich direct mit Jod zu Kupferjodür.

Aus einer Auflösung von Jodkalium fällen Kupferoxydulsalzlösungen weisses oder grauweisses Kupferjodür. Anstatt der Kupferoxydullösungen (oder Chlorürlösung in Salzsäure) nimmt man zweckmässig eine Auflösung von Kupfervitriol in schwefliger Säure (Duflos), oder eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und mindestens $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol (Soubeiran), welche auf ganz gleiche Weise wirken:

$2\,(CuO, SO_3)$ und SO_2 und KaJ geben: KaO und $3\,SO_3$ und Cu_2J oder:

$2\,(CuO, SO_3)$ und $2\,(FeO, SO_3)$ und KaJ geben: KaO, SO_3 und $Fe_2O_3, 3\,SO_3$ und Cu_2J.

Auch die Kupferoxydsalzlösungen erzeugen in der Auflösung von Jodkalium, oder eines ähnlichen Jodürs, einen Niederschlag von Kupferjodür, wobei die Hälfte Jod des Jodürs frei wird:

$2\,CuO, SO_3$ und $2\,KaJ$ geben $2\,KaO, SO_3$ und Cu_2J und J.

Dies bemerkenswerthe Verhalten deutet darauf, dass kein mit dem Jodkalium correspondirendes Kupferjodid, CuJ, im freien Zustande bestehen kann.

Das gefällte Kupferjodür ist, wie gesagt, ein weisses oder grauweisses Pulver, das nach starkem Trocknen kein Wasser enthält. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren hat man es zur Abscheidung des Jods, ja zur quantitativen Bestimmung desselben empfohlen. Es färbt die Weingeistflamme prächtig grün, so vor dem Löthrohre. Mit Braunstein erhitzt, giebt es Jod aus, indem Kupferoxyd entsteht.

Kupferjodür-Ammoniak. Kupferjodür absorbirt, nach Rammelsberg, 2 Aeq. Ammoniak, indem es braun wird. Digerirt man eine mit Ammoniak übersättigte Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung, das heisst bis zur Bildung von Oxydulsalz und fügt man dann eine Lösung von Jodkalium hinzu, so scheidet sich, bei Ausschluss der Luft, Kupferjodür-Ammoniak theils in farblosen Säulen, theils als weisses Krystallmehl ab. Dasselbe lässt sich an der Luft trocknen, ohne zersetzt zu werden (Levol, Labouré).

Kupferjodid: CuJ. Aus dem, was beim Kupferjodür über das Verhalten von Kupferoxydsalzen gegen die Lösung der alkalischen Jodüre gesagt worden ist, geht hervor, dass diese Verbindung in freiem Zustande nicht bestehen kann.

Kupferjodid-Ammoniak. Uebergiesst man Kupferjodür mit Ammoniakflüssigkeit in einem offenen Gefässe, so färbt sich dieselbe allmälig blau, und beim Erhitzen löst sich Alles auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten erst einige farblose Krystalle von Kupferjodür-Ammoniak, dann dunkelblaue Säulen von Kupferjodid-Ammoniak,

deren Menge sich auf Zusatz von Weingeist vermehrt. Die Zusammensetzung derselben entsprach ziemlich der Formel: $CuJ, 2H_3N + HO$ (Rammelsberg). — Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit mit einem Ueberschuss concentrirter Jodkaliumlösung vermischt, gab Berthemot Kupferjodid-Ammoniak als blaues Krystallmehl, das, in erwärmter Ammoniakflüssigkeit gelöst, grosse Krystalle lieferte. Dieselben wurden an der Luft allmälig zersetzt, auch von Wasser nicht völlig ohne Zersetzung gelöst.

Kupferfluorür: Cu_2Fl. Kupferoxydulhydrat verwandelt sich beim Uebergiessen mit Flusssäure sogleich in rothes unlösliches Fluorür, das mit Weingeist auszuwaschen, dann zu pressen und hierauf zu trocknen ist. Es schmilzt beim Erhitzen, sieht geschmolzen schwarz aus, wird aber beim Erkalten wieder scharlachroth. In feuchter Luft wird es allmälig zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst es, Wasser fällt es aus der Lösung (Berzelius).

Kupferfluorid: $CuFl$. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in wässeriger Flusssäure, daher lösen sich Kupferoxydhydrat und kohlensaures Kupferoxyd anfangs leicht in wässeriger Flusssäure, aber bei weiterem Eintragen jener scheidet sich das Fluorid als blaues krystallinisches Pulver ab, der Formel $CuFl + 2HO$ entsprechend. Die Lösung verdampft, giebt, in dem Maasse als die freie Säure entweicht, dasselbe Salz als Krystallrinde. Digerirt man die Lösung mit überschüssigem Kupferoxyd, so bildet sich ein basisches Salz: $CuFl, CuO + HO$. Von wenig Wasser wird das Fluorid langsam unverändert aufgenommen, auf Zusatz von mehr Wasser, oder bei Digestion in hoher Temperatur scheidet sich das basische Salz aus (Berzelius).

Kalium-Kupferfluorid: $KaFl, CuFl$ schiesst, nach Berzelius, in körnigen leichtlöslichen Krystallen an, und Aluminium-Kupferfluorid in blau-grünen Prismen, die langsam, aber vollständig von Wasser gelöst werden. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine Verbindung von Thonerde mit Kupferoxyd, aus welcher Ammoniak das Kupferoxyd nicht auszieht.

Borkupferfluorid: $CuFl, BoFl_3$. Durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Borfluorbarium entsteht eine Lösung des Salzes, welche, bis zur Syrupsconsistenz verdampft, zu einer krystallinischen, zerfliesslichen Masse erstarrt.

Kieselkupferfluorür: $3Cu_2Fl, 2SiFl_3$ ist ein kupferrothes, unlösliches Pulver, dem Fluorür gleichend. — Kieselkupferfluorid: $3CuFl, 2SiFl_3$ ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in blauen Rhomboëdern oder sechsseitigen Prismen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten und an der Luft verwittern.

Kupfercyanür: Cu_2Cy. Das Kupfercyanür ist, wie das Chlorür, weiss, unlöslich oder doch wenig löslich. Kupferoxydulhydrat, aus in Salzsäure gelöstem Kupferchlorür durch Kali gefällt, verwandelt sich beim Uebergiessen mit Blausäure, unter Erwärmung, in Cyanür (Pogg.

Ann., Bd. 42, S. 120). — Aus einer mit schwefliger Säure vermischten Lösung eines Kupferoxydsalzes fällt das Cyanür auf Zusatz von Blausäure, aus einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure auf Zusatz von Cyankalium in weissen käsigen Flocken nieder (Berzelius, Proust). — Wird Bleikupfercyanür, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und lässt man die entstehende Lösung von Wasserstoffkupfercyanür, nachdem sie filtrirt, an der Luft freiwillig verdunsten, so zerfällt das Wasserstoffkupfercyanür in Blausäure, welche entweicht, und in Kupfercyanür, welches in ausserordentlich glänzenden, farbenspielenden zwei- und eingliedrigen Krystallen auftritt. Bei der Darstellung auf diesem Wege muss ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff vermieden werden, weil dieser auch auf das Wasserstoffkupfercyanür zersetzend wirken würde (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, Seite 37; Bd. 74, Seite 206). — Kupfercyanürcyanid hinterlässt beim Erhitzen Kupfercyanür.

Das Kupfercyanür schmilzt beim Erhitzen, löst sich in Salzsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf; concentrirte Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung von Stickoxyd. Ammoniakflüssigkeit löst es farblos, auch viele Ammoniaksalze lösen es. Mit alkalischen Cyanüren bildet es Doppelsalze, aus denen Säuren das Cyanür fällen (siehe unten).

Kupfercyanid: CuCy. — Das Kupfercyanid ist eine höchst unbeständige Verbindung. Wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Blausäure oder Cyankalium vermischt, so entsteht ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher ohne Zweifel Kupfercyanid ist, und Kupferoxydhydrat wandelt sich beim Uebergiessen mit Blausäure in denselben Körper um. Aber schon nach einigen Minuten verändert derselbe unter der Flüssigkeit die Farbe, er wird grün und verwandelt sich in die folgende Verbindung, indem Cyan entweicht; beim Erhitzen entsteht Cyanür (Gmelin, Rammelsberg).

Kupfercyanürcyanid. Das auf die eine oder andere Weise gebildete gelbe Kupfercyanid verändert, wie vorstehend gesagt, nach einigen Minuten die Farbe und verwandelt sich unter Freiwerden von Cyan in grüne glänzende Krystallkörner von Cyanürcyanid: $Cu_2Cy, CuCy + 5HO$. Dieselben entlassen schon bei 100° Wasser und Cyan, und es bleibt Cyanür; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Blausäure; aus der Lösung fällt Kali ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxydul (Rammelsberg). Kalilauge giebt damit Kaliumkupfercyanür unter Ausscheidung von Kupferoxyd; Cyankaliumlösung zieht anfangs vorzüglich Kupfercyanür aus, dann löst sich auch das Cyanid, unter Freiwerden von Cyan, zu Kaliumkupfercyanür (Gmelin). Nach Dufou enthält das grüne Cyanürcyanid nur 1 Aeq. Wasser.

Wenn man, nach Dufou, ein Kupfersalz durch eine mässig concentrirte Lösung von Cyankalium fast vollständig ausfällt, so resultirt

ein amorphes, olivenfarbenes Pulver, ein Cyanürcyanid von der Formel: $2 (Cu_2 Cy) + Cu Cy + HO$. (Pharm. Centralblatt 1853, Seite 488).

Kupfercyanürcyanid-Ammoniak. Wird die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Cyanammonium anstatt mit Cyankalium gefällt, so entsteht ein bläulicher Niederschlag von $Cu_2 Cy, Cu Cy + H_3 N + HO$. Dies ammoniakalische Kupfercyanürcyanid ist, nach dem Trocknen, ein blaugrünes Pulver, das bei 100° Wasser und Ammoniak ausgiebt und sich bei höherer Temperatur in Kupfercyanür verwandelt. Von Wasser wird es gelöst; bei Kochen der Lösung fällt Kupfercyanür nieder, es entweicht Ammoniak und in der Flüssigkeit findet sich Ammonium-Kupfercyanür.

Die vorige Verbindung löst sich in Ammoniakflüssigkeit mit himmelblauer Farbe, aus der Lösung setzen sich beim freiwilligen Verdunsten schön grüne Nadeln von $Cu_2 Cy, Cu Cy + 2 H_3 N$ ab. Leicht erhält man dieselben, wenn man einen Strom Blausäure in Ammoniakflüssigkeit leitet, worin Kupferoxyd suspendirt ist. Auch die Lösung des Kupfercyanür in Ammoniakflüssigkeit giebt beim Verdunsten diese Verbindung. Die Krystalle sind metallglänzend, unveränderlich an der Luft.

Löst man die vorige grüne Verbindung in Ammoniakflüssigkeit und leitet man durch diese Lösung einen Strom Ammoniakgas, so scheiden sich beim Erkalten blaue Nadeln und Schuppen ab, welche an der Luft Ammoniak verlieren und grün werden. Sie sind $Cu_2 Cy, Cu Cy + 3 H_3 N$. Auch das Kupfercyanürcyanid und Kupfercyanür können zur Darstellung dieser Verbindung benutzt werden. (Dufou, Ph.Centrlbl. 1853, S. 489).

Ammonium-Kupfercyanür. Bei der Darstellung des grünen ammoniakalischen Kupfercyanürcyanids mittelst Blausäure und Kupferoxyd, das in Ammoniakflüssigkeit vertheilt ist (siehe oben), entsteht, wenn man fortfährt das Gas einzuleiten, indem sich die anfangs gebildeten grünen Krystalle wieder lösen, eine nach und nach blässere, endlich farblose Flüssigkeit, aus welcher sich Ammonium-Kupfercyanür: $Am Cy, Cu_2 Cy$ in Krystallen ausscheidet. Das Salz gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze. Es verliert bei 140° Cyanammonium und hinterlässt in höherer Temperatur Kupfercyanür (Dufou a. a. O.).

Kalium-Kupfercyanür. Es sind mehrere Verbindungen von Cyankalium mit Kupfercyanür gekannt, die zuerst von Ittner beobachtet, später von Gmelin und Rammelsberg genauer untersucht worden sind (Pogg. Annalen, Bd. 42, S. 120; Bd. 73, S. 117). Zur Darstellung derselben löst man Kupfercyanür oder das Cyanürcyanid in Cyankaliumlösung oder fügt man zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd so lange Cyankalium, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Cyanid sich wieder gelöst hat. Bei Anwendung des Cyanürcyanids oder Cyanids erfolgt die Auflösung in Cyankalium unter Freiwerden von Cyan, indem eine Verbindung von Kupfercyanid und Cyankalium nicht existirt. Anstatt des Cyankaliums kann man natürlich auch wässerige Blausäure und Kalilauge anwenden, welche man dann in kleinen Antheilen abwechselnd zugiebt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Kalium-Kupfercyanür giebt beim Eindampfen und Erkalten theils farblose prismatische, oft nadelförmig verlängerte, oft in dünnen, glimmerähnlichen Blättchen auftretende Krystalle, theils farblose Rhomboëder, von denen jene gewöhnlich zuerst anschiessen.

Die prismatischen Krystalle sind: $KaCy, Cu_2Cy$. Sie werden im Wasser undurchsichtig, indem sie Zersetzung erleiden. Wendet man kaltes Wasser an, so lässt dies weisses Kupfercyanür ungelöst. Die entstandene Lösung giebt beim Verdampfen wieder anfangs prismatisches Salz, später rhomboëdrisches, was anzeigt, dass jenes nur durch Vermittelung von diesem gelöst wird. Daher erhält man auch das prismatische Salz am besten vollkommen rein, wenn man eine Auflösung des rhomboëdrischen mit Kupfercyanür digerirt (siehe unten). Beim Erhitzen schmilzt das prismatische Salz zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich metallisches Kupfer in äusserst fein zertheiltem Zustande ausscheidet, wodurch sie bläulich erscheint. Starke Säuren fällen aus der Lösung in Wasser Kupfercyanür, unter Entwickelung von Blausäure; Schwefelwasserstoff schlägt, selbst bei längerem Hindurchleiten, nur wenig Schwefelkupfer daraus nieder. Die Lösung wird von essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul weiss gefällt; der letztere Niederschlag wird bald gelb und dann an der Oberfläche hellgrün; Kupfersalze schlagen hellgrünes Cyanürcyanid aus der Lösung nieder.

Das rhomboëdrische Salz, welches meistens in grösserer Menge anschiesst, ist nach der Formel: $3\,KaCy, Cu_2Cy$ zusammengesetzt. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung nimmt viel von dem vorigen Salze auf, dem es in seinem Verhalten sehr gleicht. Mit Blei-, Zink- und Mangan-Salzen giebt die Lösung weisse Niederschläge, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen gelben Niederschlag, der schnell grünlich wird, mit Eisenoxydsalzen einen Niederschlag von Eisenoxyd und Kupfercyanür unter Freiwerden von Blausäure, mit salpetersaurem Silberoxyd einen bläulich weissen, bald grau werdenden, mit Nickelsalzen einen bläulich grünen Niederschlag. Digerirt man eine concentrirte Lösung des Salzes mit Kupfercyanür, so wird viel von diesem aufgenommen und beim Erkalten schiesst das prismatische Salz an; dies ist der beste Weg zur Darstellung dieses Salzes im reinen Zustande (siehe oben).

Nach Rammelsberg giebt es auch ein Salz von der Formel: $2\,KaCy, 3\,Cu_2Cy$.

Natrium-Kupfercyanür. Die durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Natron- und Barium-Kupfercyanür erhaltene Lösung liefert das Salz in nadelförmigen Krystallen.

Barium-Kupfercyanür. Wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit Blausäure und Barythydrat behandelt, so resultirt eine Lösung des Salzes, die von gleichzeitig gebildeter Purpursäure (?) tiefroth gefärbt ist. Beim Verdampfen der Lösung verschwindet die Färbung und es schiesst endlich das Salz farblos an.

Kupfercyanür-Eisencyanür: $2\,Cu_2Cy, FeCy$ (?). Die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird durch Blutlaugensalz weiss gefällt; der Niederschlag ändert sich durch oxydirende Substanzen schnell in die folgende rothe Verbindung um.

Kupfer-Eisencyanür; $2\,CuCy, FeCy$; Ferrocyankupfer: $Cu_2(Cy_3Fe)$. Die Verbindung kann vollkommen rein nur durch Eintröpfeln einer Lösung von Wasserstoff-Eisencyanür in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes dargestellt werden. Sie ist ein braunrother Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, 7 Aeq. Wasser enthält (Rammelsberg, Pogg. Annalen, Bd. 74, Seite 65).

In den ebenfalls braunrothen Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in den Lösungen der Kupferoxydsalze hervorgebracht wird, gehen, selbst bei grossem Ueberschusse des Kupfersalzes, nicht unbeträchtliche Mengen von Kaliumsalz ein, so dass man bei der Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff stets eine kaliumhaltige Lösung erhält (Williamson, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, Seite 245). Rammelsberg fand auf 9 Aeq. Kupfereisencyanür 1 Aeq. des sogleich zu erwähnenden Kalium-Kupfereisencyanürs. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Niederschlag durch Wasserentziehung weiss; Kalilauge zersetzt denselben, es wird Kupferoxyd abgeschieden und die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz. Ammoniakflüssigkeit löst ihn etwas. Bekanntlich ist Blutlaugensalz ein höchst empfindliches und charakteristisches Reagens auf Kupferoxyd, indem auch die verdünntesten Lösungen desselben durch Blutlaugensalz roth gefärbt werden.

Wenn bei der Fällung von Kupferoxydsalzlösung mit Blutlaugensalz das letztere im Ueberschusse vorhanden ist, wenn man also die Lösung des Kupfersalzes in die Lösung des Blutlaugensalzes tröpfelt, so stellt der entstehende rothe Niederschlag eine Verbindung von Kaliumeisencyanür mit Kupfereisencyanür dar (Rammelsberg a. a. O.).

In der Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure entsteht durch rothes Blutlaugensalz ein im Aeussern dem Kupfer-Eisencyanür ähnlicher Niederschlag. Ob derselbe Kupfercyanür-Eisencyanid ist, sich also zu jenem verhält wie Turnbull's Berlinerblau zu dem gewöhnlichen Berlinerblau, ist nicht ermittelt. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass das Kupfercyanür durch das Eisencyanid in Kupfercyanid umgeändert wird.

In den Lösungen der Kupferoxydsalze wird durch rothes Blutlaugensalz ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag von Kupfer-Eisencyanid: $3\,CuCy, Fe_2Cy_3$ (Ferricyankupfer: $Cu_3(Cy_6Fe_2)$ hervorgebracht.

Kupfereisencyanür-Ammoniak, Cyaneisenkupfer-Ammoniak (Ferrocyankupfer-Ammoniak): $2\,(2\,CuCy, FeCy + 2\,H_3N) + HO$. Die Verbindung wird, nach Bunsen, erhalten beim Vermischen einer mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss versetzten Kupferoxydsalzlösung mit Blutlaugensalz. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig olivengrün und lässt dann die Verbindung, besonders beim Erhitzen, wodurch ein etwaiger zu

grosser Ueberschuss von Ammoniak verjagt wird, in braunen Krystallschuppen fallen. Verdünnte Säuren entziehen derselben das Ammoniak und lassen Kupfereisencyanür. Beim Erhitzen färbt sie sich blau, dann purpurn, dann dunkler, unter Ausgabe von Cyanammonium und Reduction von Kupfer. Wasser und Weingeist lösen sie nicht, aber Ammoniakflüssigkeit nimmt sie auf (Pogg. Annalen, Bd. 34, Seite 134).

Monthiers erhielt auf demselben Wege einen gelben krystallinischen Niederschlag, für welchen er die Formel: $2 CuCy, FeCy + 2 H_3N + HO$ berechnet, welche sich von der Bunsen'schen nur durch ein Plus von $1/2$ Aeq. HO unterscheidet (Gmelin's Handbuch, Bd. IV, Seite 407). — Das rothe Kupfereisencyanür absorbirt, nach Monthiers, unter Erwärmung und Abgabe von Wasser, 4 Aeq. Ammoniak und wird schön grün. Auch die vorige Verbindung verwandelt sich in Ammoniakgas in diese. An der Luft entweicht das Ammoniak und es bleibt die gelbe Verbindung zurück. Frisch gefälltes Kupfereisencyanür wird bei der Digestion mit Ammoniakflüssigkeit grün und krystallinisch, auf Zusatz von Wasser kehrt aber die rothe Farbe zurück (Vauquelin; Gmelin's Handbuch, a. a. Orte).

Kupferrhodanür: Cu_2Rn (Kupfersulfocyanür: $Cu_2C_2NS_2$). Das Kupferrhodanür ist ein weisses, körniges, unlösliches Pulver. Kupferoxydulhydrat, mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure übergossen, verwandelt sich in Kupferrhodanür, und aus einer Kupferoxydulsalzlöung schlägt Rhodankalium die Verbindung nieder.

Zur Darstellung des Rhodanürs fällt man am besten eine gemischte Auflösung von 2 Thln. Kupfervitriol und 3 Thln. Eisenvitriol oder eine mit schwefliger Säure versetzte Auflösung von Kupfervitriol durch Rhodankalium. Bei Benutzung des Eisenvitriols muss der Niederschlag zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgesüsst werden, um ihn vollkommen weiss zu erhalten.

Da das Kupferrhodanid eine sehr unbeständige Verbindung ist, nämlich bei Vorhandensein von Wasser bald in Rhodanür etc. zerfällt (s. u.), sich also wie das Cyanid verhält, so kann man auch durch Vermischen einer verdünnten Kupferoxydsalzlösung mit Rhodankaliumlösung oder durch Uebergiessen von Kupferoxydhydrat mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure das Rhodanür erhalten (Klauss, Journal für prakt. Chemie, Bd. 15, Seite 401; Meitzendorff; Pogg. Annal., Bd. 56, Seite 63 u. f.).

Das Kupferrhodanür hält etwas Wasser sehr hartnäckig zurück; durch Erhitzen in einer offenen Schale, bis es anfängt sich zu bräunen, kann es, nach Liebig, vollständig entwässert werden. Wie schon gesagt und wie die Darstellung zeigt, ist es unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Concentrirte Säuren zersetzen es. Von Ammoniakflüssigkeit wird es farblos aufgenommen; Säuren fällen es aus der Lösung unverändert. Kali scheidet aus demselben Kupferoxydulhydrat ab. Frisch gefällt, in Wasser suspendirt, wird es durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem Schwefelkupfer und Rhodanwasserstoffsäure entstehen (Jamieson,

Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 58, Seite 264). Bei der trockenen Destillation giebt es Schwefelkohlenstoff und lässt ein Gemenge von Schwefelkupfer und Mellan oder, in höherer Temperatur, Mellankupfer indem der Schwefel durch das Mellan deplacirt wird. Hierauf beruht die Verwendung desselben zur Darstellung von Mellankalium (II. 1. Seite 858; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 58, Seite 344 u. f.).

Kupferrhodanid: CuRn. Kupfersulfocyanid: CuC_2NS_2. — Das Kupferrhodanid ist ein sammetschwarzes Pulver. Man erhält es durch Uebergiessen von Kupferoxydhydrat mit concentrirter Rhodanwasserstoffsäure oder durch Vermischen concentrirter Lösungen von Kupferoxydsalz und Rhodankalium. Die Anwendung concentrirter Flüssigkeiten ist durch die, schon beim Kupferrhodanür erwähnte Zersetzbarkeit des Rhodanids in verdünnten Flüssigkeiten geboten. Aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man es grau durch Einmengung von Rhodanür. Wegen dieser Zersetzbarkeit durch Wasser kann man es auch nicht mit Wasser aussüssen, sondern darf man es nur zwischen Fliesspapier auspressen. — Nach Hull wird es am besten dadurch dargestellt, dass man zu einer mässig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten und wieder erkalteten Lösung von Rhodankalium Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und gleich darauf eine gesättigte luftfreie Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt. Es scheidet sich als schwarzer krystallinischer Niederschlag ab, der rasch gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Das Kupferrhodanid verhält sich beim Erhitzen im Allgemeinen wie das Rhodanür. Es giebt Cyan, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkupfer und Mellan. Selbst in getrocknetem Zustande wird es unter Wasser allmälig in weisses Rhodanür verwandelt, indem gleichzeitig eine grünliche Lösung entsteht, welche Rhodanwasserstoffsäure, Blausäure und Schwefelsäure enthält. Auch Weingeist bewirkt diese Zersetzung. Von den Säuren wird es ebenfalls erst in weisses Rhodanür verwandelt, welches sich dann löst. Ammoniakflüssigkeit nimmt es mit blauer Farbe auf. Lässt man diese Lösung unter bisweiligem Zusetzen von Ammoniakflüssigkeit über Schwefelsäure verdampfen oder giebt man Weingeist zu derselben, so resultirt ein Kupferrhodanid-Ammoniak nach der Formel: $CuRn, H_3N$ zusammengesetzt (Klauss und Meitzendorff a. a. O.).

Kupferrhodanürrhodanid: $Cu_2Rn + CuRn$. Diese Verbindung entsteht, wenn man Kupferrhodanid in einer erwärmten alkoholischen Rhodankaliumlösung auflöst und die Lösung in gelinder Wärme verdampft. Sie scheidet sich als gelbes Pulver aus, und selbst der ungelöst gebliebene Theil des Rhodanids wird in dieselbe verwandelt.

Das Rhodanürrhodanid ist unveränderlich in Wasser, unlöslich in Rhodankalium. Von Kalilauge wird es zersetzt. Salzsäure zersetzt es nicht, aber concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein (Hull, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, Seite 93).

Selencyankupfer. Beim Zusammenbringen der Lösungen von

Selencyankalium und schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein bräunlicher Niederschlag (Crookes, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, S. 177 u. f.).

Kupfermellanür: $Cu_2C_6N_4$ wird beim Vermischen von Kupferchlorür-Lösung mit Mellankalium-Lösung als hochgelber Niederschlag erhalten; Kupfermellanid auf ähnliche Weise als grüner Niederschlag. Der letztere enthält 5 Aeq. Wasser, von denen 4 bei 120° C. weggehen; der Rückstand ist dann schwarz (Liebig).

Kupfernitroprussid. Werden die Lösungen eines Nitroprussids und eines Kupfersalzes vermischt, so entsteht ein blassgrüner, im feuchten Zustande am Lichte schieferfarben werdender Niederschlag von Kupfernitroprussid, der unlöslich ist in Wasser und Weingeist, und der mit Kali ein Kaliumnitroprussid giebt.

Sauerstoffsalze der Kupferoxyde.

Schwefelsaures Kupferoxyd. — Wasserfrei: CuO,SO_3. Aequivalent: 79,72 oder 996,6. In 100: Kupferoxyd 49,83, Schwefelsäure 50,17. — Wasserhaltig, krystallisirt, Kupfervitriol, Blauer Vitriol, Cyprischer Vitriol: $CuO, SO_3 + 5HO$ oder $CuO,SO_3 + HO + 4$ aq. Aequivalent: 124,72 oder 1559. In 100: Kupferoxyd 31,85, Schwefelsäure 32,07, Wasser 36,08.

Kupfervitriol findet sich häufig als secundäres Erzeugniss in Gruben, wo Kupfersulfuret enthaltende Erze brechen, theils krystallisirt, theils aufgelöst in den Grubenwässern (Cämentwasser).

Wenn man Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) unter Mithülfe von Wärme in mässig verdünnter Schwefelsäure auflöst, so erhält man beim Erkalten der Auflösung oder beim Verdampfen derselben Krystalle von Kupfervitriol.

Behandelt man metallisches Kupfer in der Wärme mit concentrirter oder durch die Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnter Schwefelsäure, so entsteht, unter Entweichen von schwefliger Säure, wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, das nach dem Auflösen in siedendem Wasser Krystalle von Kupfervitriol liefert. Man glaubte früher, den Process durch die Gleichung: Cu und $2SO_3 = CuO, SO_3$ und SO_2 genau auszudrücken, neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dem nicht so ist. Es bildet sich nämlich bei demselben stets eine geringe Menge eines pulverigen Absatzes, den Barruel zuerst für Schwefelkupfer nahm, von welchem aber Maumené gezeigt hat, dass er in den verschiedenen Perioden des Processes eine verschiedene Zusammensetzung hat. Zu Anfang der Einwirkung des Kupfers auf die Säure ist er hellbraun und dann besteht er aus Halbschwefelkupfer: Cu_2S, später wird er dunkler und besteht dann aus Verbindungen dieses Sulfurets mit Kupferoxyd, zuletzt ist er eine Verbindung von Einfach-Schwefelkupfer mit

Kupferoxyd: CuS, CuO (Journal für praktische Chemie, Bd. 40, S. 101; Berzelius' Jahresbericht, Bd. 27, S. 107, siehe auch oben S. 195).

Unter Zusatz von Salpetersäure verwandelt selbst verdünnte Schwefelsäure das Kupfer in schwefelsaures Kupferoxyd. Die Einwirkung erfolgt bei gelinder Wärme, die entstandene und einige Zeit gekochte Lösung liefert salpetersäurefreien Vitriol (Anthon).

Für die Benutzung in den Gewerben wird der Kupfervitriol im Grossen bereitet und zwar theils aus künstlich dargestelltem Schwefelkupfer, theils aus dem Kupfersteine, welcher bei dem Ausbringen des Kupfers fällt, und welcher im Wesentlichen Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält (siehe hüttenmännische Gewinnung des Kupfers). Bedeutende Mengen von Kupfervitriol werden auch bei verschiedenen chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen.

Dur Darstellung des Kupfervitriols aus Schwefelkupfer bringt man Kupfer (z. B. alte Bleche vom Schiffsbeschlage) auf dem Heerde eines Flammenofens zum starken Glühen, wirft alsdann Schwefel ein, verschliesst die Oeffnungen des Ofens, bis die Vereinigung des Kupfers mit dem Schwefel erfolgt ist (Seite 194), stellt dann den Zug wieder her und bewirkt dadurch, dass das entstandene Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyd und zu Kupferoxyd oxydirt wird (Cu_2S und 5 O geben CuO, SO_3 und CuO). Man wirft hierauf die geröstete Masse noch heiss in Wasser, setzt zweckmässig, um das Kupferoxyd und basisches Salz aufzulösen, Schwefelsäure hinzu, und bringt die Lauge zur Krystallisation. Der ungelöste Rückstand wird im Ofen wieder mit Schwefel behandelt u. s. w. In der erhaltenen Kupfervitriollauge ist nicht selten etwas schwefelsaures Kupferoxydul enthalten (dessen Entstehung sich leicht erklärt), und es scheidet sich deshalb, wie Bischoff bemerkt hat, bisweilen metallisches Kupfer aus derselben ab, indem die Kupferoxydulsalze bekanntlich sehr leicht in Oxydsalze und metallisches Kupfer zerfallen (Cu_2O, SO_3 giebt CuO, SO_3 und Cu).

Der beim Kupferhüttenprocesse fallende Stein, welcher Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthält, wird, wie wir später sehen werden, vor dem Verschmelzen zu Schwarzkupfer, mehrmals geröstet, wobei sich das Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyd, das Schwefeleisen zum Theil zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, zum Theil in Eisenoxyd verwandelt. Die durch Auslaugen des gerösteten Steins erhaltene Lauge giebt bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol. Aus der Mutterlauge, welche einen sehr eisenhaltigen Vitriol geben würde, fällt man jetzt durch Eisen das Kupfer aus, während man in früherer Zeit den aus den Mutterlaugen erhaltenen sehr unreinen Vitriol als schwarzen Vitriol in den Handel brachte. — Wie aus dem Kupfersteine lässt sich auch durch Rösten von Buntkupfererz, Kupferglanz u. s. w. Kupfervitriol darstellen, der aber meist sehr viel schwefelsaures Eisenoxydul enthält.

Wo es die Verhältnisse gestatten, nämlich da, wo Schwefelsäure zu

sehr niedrigen Preisen zu haben ist, also z. B. in den Schwefelsäurefaben, kann man Kupfervitriol durch Auflösen von geröstetem Schwarzkupfer, von Kupferhammerschlag u. s. w. in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w. gewinnen.

Bei der Scheidung des Goldes von Silber durch Behandeln des goldhaltigen Silbers mit concentrirter Schwefelsäure, welche das Silber auflöst, das Gold ungelöst lässt (bei dem Affiniren), wird aus der entstandenen Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds das Silber durch Kupfer gefällt und so eine Auflösung von Kupfervitriol erhalten, welche, zur Krystallisation gebracht, einen sehr reinen Kupfervitriol liefert.

Der Kupfervitriol kommt jezt, bis auf einen geringen Gehalt an Eisensalz, sehr rein in dem Handel vor und kann von letzterem leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden, besonders wenn man die Auflösung vor dem Krystallisiren mit etwas Salpetersäure erhitzt, um das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz zu verwandeln, auch dann wohl noch die Lösung mit Kupferoxyd digerirt, um das Eisenoxyd zu fällen.

Der Kupfervitriol bildet grosse lasurblaue rhomboidale (1 und 1gliedrige) Krystalle von herbem, widrigem, metallischem Geschmacke, die, wie die übrigen löslichen Kupferoxydsalze, eine saure Reaction zeigen. Das specifische Gewicht derselben ist, nach Kopp, 2,274. Sie enthalten 5 Aeq. Wasser und verwittern oberflächlich an trockner Luft. Bei 100°C. entlassen sie das Wasser bis auf 1 Aeq., welches bei 200° C. ebenfalls entweicht, wo dann wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd als eine weisse Salzmasse zurückbleibt. Dieses wird erst in starker Glühhitze zerstört, es gehen schweflige Säure und Sauerstoff weg und es bleibt Kupferoxyd zurück. Bei der Behandlung des Kupfers mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich, wie oben gesagt, ebenfalls wasserfreies Salz als weisses krystallinisches Pulver aus. Das wasserfreie Salz hat grosse Neigung, wieder Wasser aufzunehmen, es zieht dasselbe begierig aus der Luft an und erhitzt sich stark damit beim Befeuchten, indem es blau wird. Es kann sogar zum Entwässern von Weingeist benutzt werden, indem es diesem das Wasser entzieht, und in Alkohol ganz unlöslich ist.

Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Kupferoxyds in Wasser sind von Poggiale Versuche angestellt worden, deren Resultat das folgende ist:

100 Thle. Wasser lösen:	Theile krystallisirtes Salz.	Theile wasserfreies Salz.
bei 10° C.	36,9	20,9
„ 20° „	42,3	23,5
„ 40° „	56,9	30,3
„ 80° „	118,0	53,1
„ 100° „	203,3	75,3

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Kupfervitriols gegen Salzsäure. Diese Säure löst das Salz nämlich unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen

und Abkühlen, vorausgesetzt, dass die Säure in hinreichender Menge angewandt worden, nur Krystalle von Kupferchlorid liefert, so dass alle Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Der gepulverte Vitriol und das entwässerte Salz absorbiren begierig 1 Aeq. Salzsäuregas (Kane). Vermischt man concentrirte Lösungen von Zucker und Kupfervitriol, so bildet sich darin allmälig ein weisser leicht löslicher Niederschlag, der auf 1 Aeq. wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd 1 Aeq. Zucker und 4 Aeq. Wasser enthält, so dass also gleichsam 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Zucker vertreten ist (Barreswill).

Ohngeachtet das schwefelsaure Kupferoxyd für sich nicht, wie das schwefelsaure Eisenoxydul und die anderen isomorphen Schwefelsäure-Salze, mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt, so krystallisirt es doch, wenn seine Lösung mit den Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd und Magnesia in beträchtlicher Menge vermischt wird, gemeinschaftlich und in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit diesen isomorphen Salzen, in der Gestalt des Eisenvitriols, nämlich mit 7 Aeq. Wasser. Ist aber die Menge des Kupfervitriols überwiegend, so bekommt man Krystalle von der Form des Kupfervitriols, mit 5 Aeq. Wasser, welche ebenfalls sehr veränderliche Mengen von den fraglichen isomorphen Salzen enthalten können (Mitscherlich).

Von Rammelsberg sind Versuche angestellt worden, um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Salze in der Lösung vorhanden sein müssen, um Krystalle von der einen oder anderen Form zu geben. Lösungen, welche auf 1 Aeq. Eisenvitriol weniger als 4 Aeq. Kupfervitriol enthielten, gaben bei der ersten Krystallisation Krystalle von der Form des Eisenvitriols, erst bei dem Verhältniss von 1 Aeq. Eisenvitriol auf 4 Aeq. Kupfervitriol bildeten sich beim ersten Anschuss Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Sie enthielten auf 1 Aeq. Eisenoxydul 18 Aeq. Kupferoxyd (Journal für praktische Chemie, Bd. 61, S. 65; Pogg. Annalen, Bd. 91, S. 321).

In früherer Zeit kamen Kupfervitriol und Eisenvitriol zusammenkrystallisirt sehr gewöhnlich im Handel unter dem Namen gemischter Vitriol vor, weil Gemische aus Eisenvitriol und Kupfervitriol von den Färbern benutzt werden. Jetzt ist dies, und mit Recht, weniger der Fall, da die beiden Salze am zweckmässigsten von den Färbern selbst in den geeignetsten Verhältnissen gemengt werden. Der sogenannte Salzburger Vitriol ist ein solcher gemischter Vitriol und wird je nach der Menge des Kupfersalzes, welche er enthält, mit 1, 2, 3 Adler Vitriol bezeichnet. Einen in blaugrünen vierseitigen Prismen mit schiefer Basis in Frankreich vorkommenden Vitriol dieser Art fand Léfort nach der Formel: $3(FeO, SO_3) + CuO, SO_3 + 28\,HO$ zusammengesetzt, so dass also jedes Aequivalent des Salzes mit 7 Aeq. Wasser in das gemischte Salz eingegangen ist. Eine analoge Zusammensetzung hatte der sogenannte Cyprische Vitriol von Chessy bei Lyon, aus zinkhaltigen Kupfererzen bereitet und in schön blauen rhombischen Prismen vorkommend;

er war nämlich $3(ZnO, SO_3) + CuO, SO_3 + 28 HO$. Beide Salze liessen sich direct darstellen (Comptes rendus, 1848, Bd. 26, S. 185). Ein sogenannter Halbkupfervitriol zeigte sich nach der Formel: $2(FeO, SO_3) + CuO, SO_3 + 21 HO$ zusammengesetzt (Pharm. Centralblatt, 1848, S. 63).

Erhitzt man Kupfervitriol, welcher Eisenvitriol enthält, in einem Flammenofen bei Luftzutritt zum mässig starken Glühen, so wird der Eisenvitriol zersetzt und Wasser löst dann aus dem geglühten Salze reinen Kupfervitriol auf, unter Zurücklassung von Eisenoxyd. Auf diese Weise lässt sich im Grossen der Kupfervitriol vom Eisenvitriol befreien (siehe oben).

Die Reinheit des Kupfervitriols wird im Allgemeinen schon an der Farbe und Krystallform desselben erkannt. Eine grünliche Farbe deutet auf einen Gehalt an Eisensalz. Wird aus der Auflösung desselben durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer gefällt, so darf die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit keine Base, namentlich kein Eisenoxydul und kein Zinkoxyd enthalten, was leicht zu ermitteln ist, nachdem man durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxydul in dieser Flüssigkeit in Eisenoxyd umgewandelt hat. Eisenhaltiger Kupfervitriol löst sich in Ammoniakflüssigkeit nicht vollständig auf, es bleibt Eisenoxyd zurück, das zwar in der dunkelblauen Flüssigkeit nicht leicht zu erkennen ist, aber beim Filtriren derselben auf dem Filter sichtbar wird.

Man benutzt den Kupfervitriol in der Färbekunst, zur Darstellung vieler blauen und grünen Anstrichfarben (Elsner, über arsenfreie Kupferfarben; Journal für praktische Chemie, Bd. 35, S. 355 u. f.) und in sehr bedeutender Menge zu galvanoplastischen Abformungen. Auch als Arzneimittel wird er gebraucht, so als Aetzmittel (z. B. mit Eigelb angerührt als Paste auf die Haut gebracht) und als Brechmittel, namentlich beim Croup. Wicke hat ihn zum Conserviren der Thierbälge empfohlen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 88, S. 188).

Basische Schwefelsäure-Salze von Kupferoxyd, oder Verbindungen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat scheinen mehrere zu existiren. Sie sind grünliche Pulver und werden im Allgemeinen erhalten, wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd digerirt oder wenn man eine solche Auflösung mit Kali fällt, unter Vermeidung eines Ueberschusses dieser Base. Viele Chemiker haben sich mit Darstellung und Untersuchung derselben beschäftigt, aber sehr wenig übereinstimmende Resultate erzielt. Die am häufigsten erhaltenen Salze sind das drittelsaure und das viertelsaure Salz, beide wasserhaltig. Berzelius meint, dass aus einer Auflösung von Kupfervitriol durch Kali anfangs drittelsaures Salz gefällt werde, dass sich diesem später, auf vermehrten Zusatz von Kali, viertelsaures Salz beimenge und dass endlich, wenn das Alkali überschüssig zu werden anfange, der Niederschlag nur aus dem letzteren Salze bestehe.

Denham Smith erhielt aus einer Auflösung von Kupfervitriol, durch Zusatz von Kali bis zur vollständigen Fällung des Kupfers, das viertelsaure Salz mit 3 Aeq. Wasser ($4CuO,SO_3 + 3HO$) aus einer sehr verdünnten Lösung mit 5 Aeq. Wasser. Kühn fand in dem auf ähnliche Weise dargestellten Salze 4 Aeq. Wasser und bemerkt, dass zur vollständigen Fällung des Kupfers auf 1 Aeq. Kupfervitriol genau $^3/_4$ Aeq. Kali erforderlich seien. Ich muss im Uebrigen auf die verschiedenen Abhandlungen verweisen (Denham Smith; Berzelius' Jahresbericht, Bd. 25, S. 280. Kühn, Pharm. Centralbl., 1847, S. 595. Die älteren Untersuchungen sind von Proust, Graham, Kane, Kühn). Leblanc und Hünefeld geben an, dass eine concentrirte Kupfervitriollösung Kupferoxyd auflöse, und dass aus dieser Lösung vierseitige Säulen erhalten werden. Das Mineral Brochantit ist ein basisch schwefelsaures Kupferoxyd; man erhält dasselbe, nach Becquerel, in warzenförmigen Krystallanhäufungen, wenn man porösen Kalkstein in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd legt (Pharm. Centralbl., 1852, S. 392).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali. Aus der gemischten Lösung gleicher Aequivalente von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man grosse hellblaue Krystalle von: $KaO, SO_3 + CuO, SO_3 + 6HO$, welche zu der bekannten Gruppe von Doppelsalzen gehören (Graham in Berzelius' Jahresbericht, Bd. 27, S. 139, über die Angabe von Pierre, dass das Salz 7 Aeq. Wasser enthalte). Erhitzt man das Doppelsalz, so verliert es das Wasser, schmilzt zu einer schön grünen glasigen Masse (Pierre) und krystallisirt beim Erstarren; aber im Augenblicke des Erstarrens verwandelt es sich unter heftiger Bewegung in ein feines Pulver (Graham). Erhitzt man die Lösung des Salzes, so scheidet sich daraus ein basisches Doppelsalz als hellgrünes krystallinisches Pulver ab, das, nach Brunner, auf 4 Aeq. Kupferoxyd und 1 Aeq. Kali 4 Aeq. Schwefelsäure und 4 Aeq. Wasser enthält, und beim Waschen zersetzt wird, sich nämlich in basisch schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd. Wie das Kalisalz zu erhalten, dem es entspricht.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Wenn man zu einer Auflösung von Kupfervitriol Ammoniakflüssigkeit in geringer Menge zusetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, welcher basisches Salz ist und welcher sich auf Zusatz einer grössern Menge von Ammoniakflüssigkeit mit tief lasurblauer Farbe auflöst. Eine eben solche ammoniakalische, aber concentrirtere Lösung wird durch Eintragen von Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit erhalten. Aus dieser concentrirten Lösung scheiden sich nach längerer Zeit tiefblaue grosse Krystalle aus (Mulder). Schneller kann man aber Krystalle aus derselben dadurch erhalten, dass man sie in einem hohen Cylinderglase vorsichtig mit einer Schicht starken Weingeistes übergiesst (indem man denselben langsam an der Wand des Gefässes herabfliessen lässt), welcher durch Wasseranzie-

hung die Ausscheidung von Krystallen veranlasst. Noch schneller erhält man Krystalle, aber kleinere, oder ein krystallinisches Pulver, wenn man die blaue ammoniakalische Auflösung mit Weingeist vermischt.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle, welche rhombische Prismen darstellen, lösen sich in wenig Wasser leicht auf, werden aber durch viel Wasser unter Abscheidung eines basischen (viertelsauren) Salzes zersetzt. Sie sind unter dem Namen *Cuprum sulfurico-ammoniatum*, auch wohl *Cuprum ammoniatum* officinell, und enthalten nach allen damit angestellten Untersuchungen 1 Aeq. Kupferoxyd, 1 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Ammoniak ($CuO, SO_3, HO, 2H_3N$; in 100: Kupferoxyd 32,22, Ammoniak 27,89, Schwefelsäure 32,58, Wasser 7,31), so dass sich also Schwefelsäure und Kupferoxyd in demselben Verhältnisse wie im neutralen schwefelsauren Kupferoxyd und ausserdem Ammoniak und Wasser oder Ammoniumoxyd und Ammoniak in denselben finden.

Ueber die Art und Weise, wie die Bestandtheile in dieser Verbindung geordnet sind, ist man noch im Zweifel; sie wird basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak genannt, in welchem letztern Falle sie die Formel: $H_4NO, SO_3 + H_3N, CuO$ erhält. Erhitzt man die Verbindung vorsichtig bis auf 150° C., so verliert sie 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und es bleibt ein apfelgrünes Pulver zurück: CuO, SO_3, H_3N, welches als schwefelsaures Cuprammoniumoxyd: H_3CuNO, SO_3, das heisst als schwefelsaures Ammoniumoxyd, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Aeq. Kupfer vertreten ist, angesehen werden kann. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen auf ohngefähr 260° C. kann alles Ammoniak aus der Verbindung fortgeschafft werden, so dass neutrales schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleibt (Kane).

Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt, nach H. Rose, sehr begierig $2^1/_2$ Aeq. Ammoniakgas und bildet damit ein leichtes tiefblaues Pulver, welches sich als eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. schwefelsaurem Cuprammoniumoxyd und 4 Aeq. Ammoniak betrachten lässt. Beim Erwärmen bis auf 165° C. entweichen die 4 Aeq. Ammoniak aus der Verbindung.

Die Zusammensetzung der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen kann, nach Graham, auf folgende Weise dargestellt werden:

Kupfervitriol	$CuO, SO_3, HO + 4HO$.
Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali .	$CuO, SO_3(KaO, SO_3) + 6HO$.
Cuprum sulfurico-ammoniatum . . .	$CuO, SO_3, HO + 2H_3N$.
Dasselbe erhitzt auf 150° C. . . .	H_3CuNO, SO_3.
Rose's Salz	$CuO, SO_3 + H_3CuNO, SO_3 + 4H_3N$.
Dasselbe erhitzt auf 165° C. . . .	$CuO, SO_3 + H_3CuNO, SO_3$.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd. Die, direct oder durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd und unter-

schwefelsaurem Baryt erhaltene Lösung des Salzes, giebt beim Verdampfen kleine rhombische, etwas verwitternde Säulen, der Formel: $CuO, S_2O_5 + 4HO$ entsprechend. Ein basisches Salz: $4CuO, S_2O_5 + 4HO$ scheidet sich als blaugrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung des neutralen Salzes ein wenig Ammoniak giebt. Aus der, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Lösung, schiessen lasurblaue Tafeln von unterschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO, S_2O_5 + 2H_3N$ an (Heeren).

Schwefligsaures Kupferoxydul. — Kupferoxydulhydrat verwandelt sich, nach Böttger, beim Uebergiessen mit wässeriger schwefliger Säure in braunrothes schwefligsaures Kupferoxydul (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 39, S. 1781).

Chevreul beobachtete zuerst, dass beim Zusammentreffen von Kupferoxyd und wässeriger schwefliger Säure allmälig schwefelsaures Kupferoxyd entsteht und ein rubinrothes krystallinisches Salz sich ausscheidet, das von ihm und von den Chemikern im Allgemeinen für schwefligsaures Kupferoxydul gehalten wurde.

Muspratt, gelegentlich seiner Arbeit über die Schwefligsäure-Salze, zog auch dies rothe Salz in den Kreis der Untersuchung (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, Seite 284). Zur Darstellung desselben übergiesst man, nach ihm, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit wässeriger schwefliger Säure oder leitet man durch Wasser, worin jene suspendirt sind, Schwefligsäuregas. Es entsteht anfangs eine grüne Lösung, vielleicht von schwefligsaurem Kupferoxyd, aber beim Stehen oder Erwärmen scheidet sich das Salz als rothes Pulver oder in rothen Krystallen aus, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt ist. Muspratt gab ihm die Formel: $Cu_2O, SO_2 + HO$.

Wenn man, nach Bourson, eine concentrirte Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali in eine Lösung von Kupfervitriol giesst, die Flüssigkeit von der geringen Menge des entstandenen Niederschlags abfiltrirt und dann allmälig gelinde erwärmt, so entweicht schweflige Säure und es scheiden sich sehr schöne rothe Krystalle des fraglichen Salzes ab (Journal für praktische Chemie, Bd. 25, S. 399).

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefligsaurem Alkali und Kupferoxydsalzen entsteht ein gelber Niederschlag, nach Chevreul, ein Doppelsalz von schwefligsaurem Alkali und schwefligsaurem Kupferoxydul, für welches Berzelius und Graham die Formel: $2(KaO, SO_2) + Cu_2O, SO_2$ geben. Erwärmt man die Flüssigkeit, so wird diese Verbindung zerlegt und es bildet sich das erwähnte rothe Salz.

Wird, nach Böttinger, eine Lösung von Kupfervitriol mit einem grossen Ueberschuss von schwefligsaurem Ammon und so viel schwefliger Säure versetzt, dass keine Fällung entsteht, und dann gelinde erwärmt, so scheidet sich allmälig ein Salz in farblosen, das Licht stark brechenden Blättchen aus, ein schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniak,

entsprechend der Formel: $2(Cu_2O, SO_2) + AmO, SO_2 + 2HO$. Erhitzt man die Lösung stärker, so entsteht das rothe Salz, in welches sich auch das weisse Doppelsalz verwandelt. Böttinger giebt dem rothen Salze die Formel: $3Cu_2O, 4SO_2 + 4HO$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 51, S. 410).

Es war Rammelsberg, welcher zuerst die Constitution des rothen Salzes richtig erkannte (Pogg. Annalen, Bd. 67, S. 245). Dasselbe ist nämlich keineswegs schwefligsaures Kupferoxydul, sondern ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd, wahrscheinlich nach der Formel: $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 2HO$ zusammengesetzt. Es löst sich in Salzsäure mit brauner Farbe, die beim Verdünnen grün wird, indem sich gleichzeitig weisses Kupferchlorür ausscheidet. Die Auflösung in Salzsäure nimmt beim Kochen mit metallischem Kupfer eine beträchtliche Menge von diesem auf, ein Beweis, dass sie Kupferoxyd enthält. Aus der Menge des aufgelösten Kupfers berechnete Rammelsberg die Zusammensetzung.

Gegen diese bestimmten Angaben Rammelsberg's behauptet Muspratt doch, nach einer Wiederholung seiner früheren Versuche, dass das rothe Salz nur schwefligsaures Kupferoxydul sei, und sagt, dass die Lösung desselben in Salzsäure farblos sei. Siedendes Wasser zersetzt, nach ihm, das Salz und es bleibt ein Rückstand von der Formel: $2(Cu_2O, HO) + SO_2$. — Aus einer gemischten Lösung von schwefligsaurem Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd erhielt Muspratt durch Alkohol eine röthliche Flüssigkeit abgeschieden, welche im Vacuo schön gelbe Krystalle gab, entsprechend der Formel: $Cu_2O, SO_2 + 5(NaO, SO_2) + 38HO$. — Das schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak fand er wie Böttinger zusammengesetzt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 243).

Die Untersuchung von Döpping über das rothe Salz (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 99), angestellt offenbar mit gänzlicher Unkenntniss der früheren Arbeiten, verdient keine Beachtung. Ich will nur anführen, dass derselbe die Formel: $3Cu_2O, 4SO_2 + 4HO$ giebt, und doch sagt, dass sich das Salz mit intensiv blauer Farbe in Ammoniakflüssigkeit löse.

Die neuesten Untersuchungen über die Verbindungen des Kupferoxyds mit schwefliger Säure sind von Rogojski (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 403; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, S. 255) und von Péau von Saint-Gilles (Pharmaceutisches Centralbl., 1853, S. 753).

Wenn man zu einer Lösung von schwefligsaurem Ammon eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der sich auf vermehrten Zusatz der letzteren wieder löst, besonders in der Wärme. Aus dieser Lösung setzen sich dann farblose oder gelbliche Blättchen in Menge ab; ist die Lösung concentrirt, so bildet sich ein körniger rehfarbener Niederschlag. Wird eine Lösung von

schwefelsaurem Kupferoxyd mit überschüssigem schwefelsauren Ammon vermischt und durch die braune Flüssigkeit Schwefligsäuregas geleitet, bis sie entfärbt ist, so scheiden sich ebenfalls die farblosen Blättchen aus. Man erhält sie auch durch Auflösen des rothen, oft erwähnten Doppelsalzes von schwefligsaurem Kupferoxydul und Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit und Durchleiten von Schwefligsäuregas durch die Lösung. Man muss sich hüten, das Schwefligsäuregas zu lange einwirken zu lassen, weil das Salz sonst eine Veränderung erleidet (siehe unten). Am schönsten erhält man die Blättchen, wenn man nicht Schwefligsäuregas durch die erwähnten Lösungen leitet, sondern wenn man diese Lösungen in wässerige schweflige Säure giesst. Die durch das Einleiten des Gases verursachte Bewegung der Flüssigkeit verhindert nämlich die Entstehung grösserer Blättchen. Bis dahin, wo die Ausscheidung der Blättchen beginnen will, kann indess das Gas eingeleitet werden (Otto).

Das so erhaltene Salz ist höchst wahrscheinlich das schon von Böttinger beobachtete schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak, indess giebt ihm Rogojski die Formel: $Cu_2O, SO_2 + AmO, SO_2$. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich Kupferoxydul aus. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd verwandelt es sich sogleich in das rothe Doppelsalz, für welches Rogojski die von Rammelsberg ermittelte Zusammensetzung bestätigt.

Wird das frisch bereitete, noch feuchte schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit längere Zeit ein Strom Schwefligsäuregas geleitet, so nimmt das Salz eine mennigrothe Farbe an und verwandelt sich endlich in ein rothes krystallinisches Pulver, welches, nach Rogojski, das wirkliche schwefligsaure Kupferoxydul ist (was ich bestätigen kann, Otto) entsprechend der Formel: $Cu_2O, SO_2 + HO$. Das Salz gleicht im Aeussern dem rothen Doppelsalze, ist aber heller, und unter dem Mikroskope lässt sich der Unterschied in der Krystallform erkennen. Das schwefligsaure Kupferoxydul erscheint in deutlich ausgebildet rectangulären Säulen, während das Doppelsalz gewöhnlich in undeutlich schiefen Prismen auftritt. Das Salz löst sich farblos in Ammoniakflüssigkeit und giebt, in Salzsäure gelöst, beim Verdünnen mit Wasser, eine farblose Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Kupferchlorür, während sich das Doppelsalz mit blauer Farbe in Ammoniakflüssigkeit löst und wenn es in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt wird, eine grüne Flüssigkeit giebt (siehe oben).

Der rothe Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Kali beim Erwärmen entsteht, ist eine Verbindung von schwefligsaurem Kali mit schwefligsaurem Kupferoxydul und Kupferoxyd: $2(KaO, SO_2) + 3(Cu_2O, SO_2) + 3(CuO, SO_2)$. Mit schwefligsaurem Ammon und Natron wird nur das rothe Oxyduloxyd-Doppelsalz erhalten.

Péau von Saint-Gilles erhielt ausser dem rothen, zuerst von Rammelsberg richtig erkannten Doppelsalze noch ein anderes mit grösserem

Wassergehalte, nämlich mit 5 Aeq. Wasser, indem er langsam einen Strom Schwefligsäuregas in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd leitete. Es schied sich als gelber flockiger Niederschlag ab. — Durch Behandeln von Kupferchlorür mit einem Ueberschusse von schwefligsaurem Ammon entstand die Verbindung: $Cu_2O, SO_2 + 7(AmO, SO_2) + 10HO$, in feinen Nadeln krystallisirt. Durch Sättigen der Lösung dieses Salzes mit Schwefligsäuregas wurde die von Rogojski resp. Böttinger dargestellte Verbindung: $Cu_2O, SO_2 + AmO, SO_2$ erhalten. — Wenn man die Lösung von schwefligsaurem Ammon und schwefelsaurem Kupferoxyd, ehe man sie mischt, mit Schwefligsäuregas sättigt, so resultirt, nach dem Vermischen eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich hellgrüne Krystalle abscheiden. Diese sind eine Verbindung des gelben schwefligsauren Kupferoxyduloxyds mit dem schwefligsauren Kupferoxydul-Ammoniak, entsprechend der Formel: $(Cu_2O, SO_2 + AmO, SO_2) + (Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 5HO)$.

Unterschwefligsaures Kupferoxydul ist noch nicht isolirt erhalten worden. Beim Zusammenbringen der Lösungen von unterschwefligsauren Alkalien mit Kupferoxydsalzen entstehen Doppelsalze von unterschwefligsaurem Alkali und Kupferoxydul, und selbst kohlensaures Kupferoxyd wird von unterschwefligsauren Alkalien unter Bildung solcher Doppelsalze aufgenommen. Die Lösungen derselben sind farblos und schmecken süss, Alkali scheidet daraus Kupferoxydul; durch Säuren werden sie nur beim Erwärmen zersetzt. Ein Kalisalz, der Formel: $KaO, S_2O_2 + Cu_2O, S_2O_2 + 2HO$ entsprechend, wird, nach Rammelsberg, erhalten, wenn man Auflösungen von unterschwefligsaurem Kali und schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Es scheidet sich allmälig als ein gelber Niederschlag aus, der sich bald schwärzt in Folge der Bildung von Schwefelkupfer und der sich beim Erhitzen mit Wasser in schwarzes Schwefelkupfer verwandelt, indem schweflige Säure und Schwefelsäure in das Wasser übergehen. — Aus einer Lösung dieses Salzes in unterschwefligsaurem Kali scheidet Weingeist eine ölige Flüssigkeit aus, die zu einem weissen Salze erstarrt, das nach der Formel: $3(KaO, S_2O_2), Cu_2O, S_2O_2 + 3HO$ zusammengesetzt ist (Pogg. Annalen, Bd. 56, S. 321). — Ein Natronsalz ist wie das Kalisalz zu erhalten und tritt wie dies als gelber krystallinischer Niederschlag auf, der am besten mit essigsäurehaltigem Wasser ausgesüsst wird. Seine Zusammensetzung entspricht aber, nach Lenz (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 40, S. 99), der Formel: $2(NaO, S_2O_2) + 3(Cu_2O, S_2O_2) + 5HO$. Aus der Lösung desselben in unterschwefligsaurem Natron fällt Weingeist ein weisses Salz: $3(NaO, S_2O_2) + Cu_2O, S_2O_2 + 2HO$.

Salpetersaures Kupferoxyd. Das Kupfer wird von mässig verdünnter Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit zu salpetersaurem Kupferoxyd aufgelöst. Die Auflösung giebt beim Verdampfen entweder dunkelblaue prismatische Krystalle, welche 3 Aeq. Wasser enthalten: $CuO, NO_5 + 3HO$ (nach Gerhardt 4 Aeq.; Berzelius' Jahresbericht,

Bd. 27, S. 179, Pharmaceutisches Centralblatt 1847, S. 60) oder bei niederer Temperatur hellblaue tafelförmige Krystalle mit 6 Aeq. Wasser: $CuO, NO_5 + 6HO$. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, so dass sie schon an der Luft Feuchtigkeit anziehen, und sie lösen sich auch in Alkohol auf. Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann, schon bei wenig hoher Temperatur, ein Theil der Säure, indem basisches Salz entsteht (Graham; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 29, S. 13) und beim Glühen bleibt endlich Kupferoxyd, bekanntlich das gewöhnlichste Verfahren zur Bereitung dieses Oxyds. Eine Auflösung des Salzes löst Zinnfeilspähne fast mit derselben Heftigkeit auf, wie Salpetersäurehydrat und wickelt man das Salz in Stanniol, so erfolgt die Reaction nicht selten unter heftigem Erglühen.

Das basische Salz, welches schon bei gelindem Erhitzen des neutralen Salzes (innerhalb der Temperatur von 66 bis 300° C.) zurückbleibt, welches auch durch Kochen einer Auflösung des neutralen Salzes mit Kupfer oder Kupferoxydhydrat, sowie durch Zusetzen von wenig Kalilösung oder Ammoniakflüssigkeit zu derselben erhalten werden kann, ist ein grünes Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Graham (a. a. O.), der Formel: $3CuO, NO_5 + HO$, welche nach einer Ansicht über die Constitution desselben geschrieben werden kann: $HO, NO_5 + 3CuO$, wonach 3 Aeq. Kupferoxyd an der Stelle der 3 Aeq. Wasser des neutralen Salzes sich befinden. Wenn man Kupferoxyd mit der stärksten Salpetersäure (HO, NO_5) befeuchtet, so bildet sich, so sonderbar es erscheinen mag, dies Salz, selbst wenn die Säure in grossem Uebermaasse vorhanden ist. Der Grund davon scheint zu sein, dass das salpetersaure Wasserstoffoxyd (Salpetersäurehydrat), da es kein Constitutionswasser enthält, dafür 3 Aeq. Kupferoxyd aufnimmt (a. a. O.). — Nach Gerhardt ist das basische Salz nach der Formel: $4CuO, NO_5 + 3HO$ zusammengesetzt (Berzelius' Jahresbericht, Bd. 27, S. 197; Pharmaceutisches Centralblatt, 1847, S. 60), und auch Kühn fand diese Zusammensetzung (Pharmaceutisches Centralblatt, 1847, S. 594).

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak. Leitet man Ammoniakgas in eine heisse gesättigte Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages, so erhält man die Verbindung in blauen Krystallen, welche beim Erhitzen unter lebhaftem Zischen zersetzt werden. Sie sind nach der Formel: $CuO, NO_5 + 2H_3N$ zusammengesetzt, welche Kane schreibt: $CuH_2N + H_4NO, NO_5$, Graham: $H_3CuNO, NO_5 + H_3N$.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd: $AmO, NO_5 + CuO, NO_5$ ist ein leicht lösliches krystallisirendes Salz. Dampft man die Lösung desselben zu weit ein, so erfolgt Zersetzung unter Explosion, welche das Gefäss zerschlägt (Berzelius' Lehrbuch).

Chlorsaures Kupferoxyd. Die durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und chlorsaurem Baryt entstandene Lösung des Salzes giebt, beim Verdampfen im Vacuo,

schwierig eine krystallinische Salzmasse, nach der Formel: $CuO, ClO_5 + 6 HO$ zusammengesetzt. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schmilzt bei 65° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Gasblasen, welche kleine Detonationen verursachen. Anfangs entsteht hierbei ein grünes basisches, in Wasser unlösliches Salz, zuletzt bleibt Kupferoxyd (Wächter).

Ueberchlorsaures Kupferoxyd: CuO, ClO_7. Die durch Auflösen von Kupferoxyd in der wässerigen Säure erhaltene Lösung, giebt beim Verdampfen grosse blaue zerfliessliche, auch in Weingeist lösliche Krystalle (Serullas).

Unterchlorigsaures Kupferoxyd. Kupferoxydhydrat löst sich in wässeriger unterchloriger Säure und auch in Chlorwasser; die Lösungen wirken bleichend. In der auf letztere Weise entstandenen Lösung finden sich, nach Grouvelle, gleiche Aequivalente Kupfer und Chlor, so dass sie also nicht freie unterchlorige Säure enthalten kann (2 CuO und 2 Cl geben CuCl und CuO, ClO).?

Bromsaures Kupferoxyd. Durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in wässeriger Bromsäure erhält man eine Lösung, die, wegen Leichtlöslichkeit des Salzes, schwierig krystallisirt. Die Krystalle sind hellbläulich grün und verwittern im Vacuo über Schwefelsäure. Sie enthalten 5 Aeq. Wasser, sind also $CuO, BrO_5 + 5 HO$. — Aus der Auflösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit schlägt Alkohol krystallinisches dunkelblaues bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak nieder, der Formel: $CuO, BrO_5 + 2 H_3N$ entsprechend. Wasser zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Kupferoxydhydrat (Rammelsberg; Pogg. Annalen, Bd. 52, S. 84; Pharmaceutisches Centralblatt, 1841, S. 255). Durch partielle Fällung der Lösung des neutralen Salzes mit Ammoniak wird ein basisches Salz erhalten, das als eine Verbindung des neutralen mit 5 Aeq. Kupferoxydhydrat angesehen werden kann (Pharmaceutisches Centralblatt, 1842, S. 219).

Jodsaures Kupferoxyd. Nur in concentrirten Kupferoxydsalzlösungen bringen jodsaures Natron und Jodsäure einen Niederschlag hervor. Derselbe wird allmälig krystallinisch. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich bei sehr niederer Temperatur in wässeriger Jodsäure, aber die Lösung lässt ebenfalls bald das krystallinische Salz fallen. Hiernach existirt wahrscheinlich ein leichter lösliches wasserreicheres und ein schwerer lösliches wasserärmeres Salz (Millon). Nach Rammelsberg kommen in dem Salze auf 2 Aeq. jodsaures Kupferoxyd 3 Aeq. Wasser. Es löst sich in Säuren und Ammoniakflüssigkeit und hinterlässt beim Glühen reines Kupferoxyd (Pogg. Annalen, Bd. 44, S. 545 u. f.; Pharmaceutisches Centralblatt, 1838, S. 739). In Betreff der Versuche Millon's, nach denen das jodsaure Kupferoxyd in verschiedenen Modificationen auftreten kann, muss ich auf das Pharmaceutische Centralblatt 1844, S. 230 verweisen. — Aus der heiss gesättigten ammoniakalischen Lösung von jodsaurem Kupferoxyd setzen sich beim Erkal-

ten dunkelblaue prismatische Krystalle, bei Zusatz von Alkohol ein krystallinisches Pulver von jodsaurem Kupferoxyd-Ammoniak ab, der Formel: $CuO, JO_5 + 2H_3N + 3HO$ entsprechend (Rammelsberg a. a. O.).

Cyanursaures Kupferoxyd. Das Salz ist noch nicht erhalten worden, man kennt nur Verbindungen desselben mit Ammoniak. Beim Vermischen einer warmen Lösung von Cyanursäure in verdünnter Ammoniakflüssigkeit mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit, scheidet sich, in dem Maasse als die Flüssigkeit erkaltet, ein sehr schönes veilchenblaues Salz in kleinen Krystallen aus, welche vergrössert als amesthystfarbene vierseitige Prismen mit zwei breiteren Seitenflächen und zweiflächiger Zuschärfung erscheinen. Das Salz entspricht, bei 30° getrocknet, wahrscheinlich der Formel: $2CuO\,AmO, C_6N_3HO_4 + H_3N + 2HO$. Es ist unlöslich in Ammoniak, unveränderlich an der Luft. Bei 230° C. wird es dunkelolivengrün, indem es sich wahrscheinlich in $2CuO\,AmO, C_6N_3HO_4$, das ist in cyanursaures Kupferoxyd-Ammon verwandelt. — Wendet man bei der angegebenen Bereitungsweise keinen zu grossen Ueberschuss an Ammoniak an und vermischt man die Lösungen siedend heiss, so entsteht ein pfirsichblüthrother krystallinischer Niederschlag. Ammoniakflüssigkeit löst denselben mit tief blauer Farbe und diese Lösung fängt sogleich an, ein smalteblaues Salz in kleinen Krystallen abzusetzen, welche an der Luft Ammoniak verlieren und wieder roth werden (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 249).

Kohlensaures Kupferoxydul. Tröpfelt man eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Natron, so entsteht ein gelber Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul. Nach Gmelin ist derselbe nur Oxydulhydrat.

Kohlensaures Kupferoxyd. Das neutrale Salz ist noch unbekannt, man kennt nur basische Salze, das heisst Verbindungen von neutralem Salze mit Oxydhydrat.

Das Mineral: Kupferlasur, ausgezeichnet durch die schön blaue Farbe seiner (2 und 1 gliedrigen) Krystalle ist zweidrittelkohlensaures Kupferoxyd: $3CuO, 2CO_2 + HO$, nämlich die Verbindung von 2 Aeq. kohlensaurem Kupferoxyd und 1 Aeq. Kupferoxydhydrat: $2(CuO, CO_2) + CuO, HO$ (siehe Kupfererze). Die Verbindung soll nach einem geheim gehaltenen Verfahren künstlich dargestellt werden.

Die Lasur entlässt, gepulvert, noch nicht bei 200° Kohlensäure und Wasser, erst bei 300° wird sie in Kupferoxyd verwandelt, das etwas Wasser zurückhält. In Wasser von 60 bis 80 wird sie nicht verändert, aber beim Kochen mit Wasser geht Kohlensäure weg, und wird sie nach und nach zu braun schwarzem Kupferoxydhydrat (H. Rose, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, S. 236).

Der Malachit, durch seine schöne grüne Farbe ausgezeichnet, ist halbkohlensaures Kupferoxyd: $2CuO, CO_2 + HO$, das ist die Ver-

bindung von gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat: $CuO, CO_2 + CuO, HO$ (siehe Kupfererze). Bei 220° zersetzt sich der gepulverte Malachit sehr langsam; bei 250° wird er braun, bei 300° schwarz; das entstandene Kupferoxyd hält etwas Wasser zurück. Mit Wasser gekocht wird er schmutzig grün, dann schwarz (H. Rose).

Vermischt man concentrirte und kalte Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron oder Kali, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, der beim längeren Stehen der Flüssigkeit und beim Auswaschen grün und dichter wird. Er hat dann die Zusammensetzung des Malachits: $CuO, CO_2 + CuO, HO$. Werden die Lösungen mässig erwärmt mit einander vermischt, so ist der entstehende Niederschlag sogleich grün. Der Niederschlag verändert sich noch nicht bei 158° C., aber bei 300° verwandelt er sich allmälig in sammtschwarzes wasserhaltiges Kupferoxyd. Beim Kochen mit Wasser wird er braun (H. Rose a. a. O.). 1 Thl. bedarf über 300 Thle. kohlensäurehaltiges Wasser, um gelöst zu werden (Lassaigne).

Der blaue Niederschlag, welcher, wie erwähnt, durch kohlensaures Kali und Natron in kalten Lösungen von Kupferoxydsalzen hervorgebracht wird, enthält, nach H. Rose, Alkali, nach dessen Entfernung, durch Auswaschen, er grün wird. Nach Brunner unterscheidet sich dieser Niederschlag von dem grünen dadurch, dass er 1 Aeq. Wasser mehr enthält, welches er feucht sehr leicht, trocken erst bei 110° C. verliert (Berzelius' Jahresbericht, Bd. 25, S. 290). Favre hält ihn für noch reicher an Wasser (Pharmaceutisches Centralblatt, 1844, S. 458).

Legt man ein Stück porösen Kalkstein in eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, so überzieht sich dasselbe mit krystallisirtem, basisch salpetersaurem Kupferoxyd; bringt man dann dasselbe in eine verdünnte Lösung von zweifach kohlensaurem Kali, so verwandelt sich das basische Salpetersäure-Salz in krystallisirten Malachit. Bei längerer Einwirkung entsteht ein Doppelsalz von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Kali (Becquerel, Pharmaceutisches Centralblatt, 1852, S. 392; 1853, S. 152).

Die grosse Neigung des kohlensauren Kupferoxyds, sich mit Kupferoxydhydrat zu Malachit zu verbinden, scheint die Entstehung anderer basischer Verbindungen durch Fällung, wenn nicht zu verhindern, doch zu erschweren. Kühn giebt indess an, eine ganze Reihe solcher Verbindungen erhalten zu haben (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 83). Die Verbindungen $3(CuO, CO_2 + CuO, HO) + HO$, welche Struve erhalten hat und welche $^1/_3$ Aeq. Wasser mehr enthält als der Malachit, wird wohl nichts anderes als Malachit sein (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, S. 253). Durch Zersetzung von kohlensaurem Kupferoxyd-Ammoniak sind von Favre nach andere basische Verbindungen dargestellt worden (Favre, Pharmaceutisches Centralblatt, 1844, S. 458; siehe die folgende Verbindung). Der sogenannte edle

Grünspahn (*Aerugo nobilis*), welcher sich auf dem Kupfer in feuchter Luft bildet, ist ebenfalls ein basisches kohlensaures Kupferoxyd.

Kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak. Eine Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon liefert, wenn sie mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen wird, nach einige Zeit schöne, intensiv blaue, im durchfallenden Lichte purpurfarbene Nadeln, entsprechend der Formel: $CuO, CO_2 + H_3N$, welche auch geschrieben werden kann $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}NO, CO_2$ (kohlensaures Cuprammoniumoxyd). Sie werden durch Wasser zersetzt, es löst sich ein Theil des kohlensauren Kupferoxyds und es bleibt die Verbindung $CuO, CO_2 + CuO, HO + HO$ (die Brunner'sche Verbindung) zurück. Eben dieselbe scheidet sich in grünblauen Krystallkrusten ab, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich das kohlensaure Kupferoxyd-Ammoniak abgelagert hat, freiwillig verdunsten lässt; verdünnt man aber diese Flüssigkeit mit vielem Wasser, so wird eine noch basischere Verbindung, nämlich $CuO, CO_2 + 2(CuO, HO) + HO$ erhalten (Favre, Pharmaceutisches Centralblatt, 1844, S. 458).

Kohlensaures Kupferoxyd-Kali. Lässt man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in einem dünnen Strahle in eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali fliessen, indem man unausgesetzt umschwenkt oder umrührt, so bildet sich eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Stunden seidenartige Nadeln der Verbindung: $5CuO, 4CO_2 + KaO, CO_2 + 10HO$ ausscheiden (Deville, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, S. 251).

Kohlensaures Kupferoxyd-Natron. Wie die vorige Verbindung zu erhalten oder dadurch, dass man kohlensaures Kupferoxyd in gelinder Wärme in einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natron löst. Die Verbindung krystallisirt in blauen geraden rhombischen Prismen und entspricht der Formel: $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3HO$ (Deville a. a. O. Struve, ebendaselbst, S. 254). Von Wasser wird sie zersetzt. Kühn giebt an, ein analoges Doppelsalz mit 5 Aeq. Wasser in kleinen, schön blauen Krystallen erhalten zu haben (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 84).

Phosphorsaures Kupferoxyd. Beim Vermischen der Lösungen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd ensteht ein blaugrüner Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd. Mitscherlich fand darin auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Kupferoxyd, H. Rose auf 1 Aeq. Säure nur 2 Aeq. Oxyd. Rammelsberg hat nun gezeigt, dass der bei sehr überschüssigem Kupfersalze sich bildende Niederschlag die von Mitscherlich angegebene Zusammensetzung besitzt, nämlich der Formel: $3CuO, PO_5 + 3HO$ entspricht, dass aber darin die Menge der Phosphorsäure zunimmt, wenn das Kupfersalz in geringer Menge überschüssig ist oder wenn gar das Natronsalz überwiegt (Pogg. Annalen, Bd. 68, S. 383 u. f.). Auch H. Schmidt fand

in meinem Laboratorium den bei überschüssigem Kupfersalze entstandenen Niederschlag, abgesehen von dem Wassergehalte, nach der Formel: $3\,CuO, PO_5$ zusammengesetzt. Säuren und Ammoniak lösen das phosphorsaure Kupferoxyd auf; Kali entzieht ihm selbst beim Kochen die Säure unvollständig. Mit Kohle geschmolzen liefert es Phosphorkupfer.

Die Mineralien: Libethenit, Phosphorochalcit, Trombolith u. a., welche vorzüglich von Kühn, Hermann, Berthier und Plattner untersucht sind, bestehen im Wesentlichen aus wasserhaltigem basisch phosphorsauren Kupferoxyd in verschiedenen Sättigungsverhältnissen (Kühn, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 35, S. 218; Bd. 51, S. 123; Hermann, Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 175).

$_b$Phosphorsaures Kupferoxyd; Paraphosphorsaures Kupferoxyd. Beim Vermischen der Lösungen von Kupferoxydsalzen und phosphorsaurem Natron entsteht ein grünlich weisser Niederschlag, welcher bei 100° blau wird und dann der Formel: $2\,CuO, {}_bPO_5 + 2\,HO$ entspricht. Er löst sich in Säuren, Ammoniak und in einem Ueberschusse von paraphosphorsaurem Natron. Durch Glühen wird er blau und wasserfrei. Uebergiesst man die Lösung des paraphosphorsauren Kupferoxyds in Ammoniakflüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallgruppen von $3\,(2\,CuO, {}_bPO_5) + 2\,(CuO\,2\,H_3N) + 8\,HO$ aus (Schwarzenberg, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 133). —

Das Aufgelöstwerden des paraphosphorsauren Kupferoxyds von paraphosphorsaurem Natron beruht auf der Bildung löslicher Doppelsalze. Persoz erhielt die Verbindung: $2\,CuO, {}_bPO_5 + 2\,NaO, {}_bPO_5 + 12\,HO$ und $2\,CuO, {}_bPO_5 + 3\,(2\,NaO, {}_bPO_5) + 24\,HO$. Die erstere war himmelblau, die zweite hellblau. Auch mit paraphosphorsaurem Kali entstehen Doppelsalze (Pharmaceutisches Centralblatt, 1847, S. 610).

$_a$Phosphorsaures Kupferoxyd; Metaphosphorsaures Kupferoxyd. Giebt man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd zu verdünnter Phosphorsäure, dampft man die gemischte Flüssigkeit ab und erhitzt man den Rückstand auf 316° C., so scheidet sich das unlösliche (Maddrell'sche) metaphosphorsaure Kupferoxyd als bläulichweisses Pulver aus, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure und Ammoniakflüssigkeit (Maddrell, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, S. 62).

Fleitmann hat die Bedingungen, unter denen dies Salz in reichlicher Menge erhalten wird, näher untersucht (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 242). Es muss zunächst ein bestimmtes Verhältniss der Phosphorsäure zum Kupferoxyd stattfinden und zwar nimmt man am besten auf 5 Aeq. Phosphorsäure 4 Aeq. Kupferoxyd. Die Phosphorsäure wird als Lösung von bestimmtem Gehalte angewandt, das Kupferoxyd ohne Weiteres in derselben gelöst, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder aber zuvor in Salpetersäure gelöst. Die anfangs klare Lösung des Kupferoxyds in der Phosphorsäure beginnt beim Eindampfen sich bald zu

trüben; die Masse wird dickflüssig und es erfolgt die Ausscheidung eines intensiv blauen Salzes, welches neutrales $_c$phosphorsaures Kupferoxyd ist: $2CuO\,HO, {}_cPO_5$. Bei weiterem Eindampfen löst sich dies Salz theilweise wieder auf, während die $_c$Phosphorsäure in $_b$Phosphorsäure (Paraphosphorsäure) übergeht. Mit steigender Temperatur erfolgt dann ein zweites Gestehen der Mischung und die Ausscheidung eines bläulich weissen Salzes, welches $_b$phosphorsaures Kupferoxyd ist: $2CuO, {}_bPO_5$. Unter lebhaftem Spritzen geht nun endlich mit steigender Temperatur die $_b$Phosphorsäure in $_a$Phosphorsäure über und es beginnt alsbald die Ausscheidung von $_a$phosphorsaurem Kupferoxyd. Während dieser Ausscheidung muss man fleissig mit dem Platinspatel umrühren und die Masse von der Wand des Gefässes abstossen. Man steigert die Temperatur auf ohngefähr 350° C. Die Operation ist beendet, sobald die Mischung aufhört zu spritzen und die überschüssige $_a$Phosphorsäure in dicken Wolken zu verrauchen beginnt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser und süsst nun das zurückbleibende pulverig krystallinische $_a$phosphorsaure Kupferoxyd so lange aus, als das Waschwasser noch saure Reaction zeigt. Wendet man ein etwas grösseres Verhältniss von Phosphorsäure zum Kupferoxyd an, so löst sich das entstandene $_a$phosphorsaure Kupferoxyd, bei der Einwirkung der starken Glühhitze einer Berzelius'schen Lampe, in der überschüssigen $_a$Phosphorsäure vollkommen wieder auf. Mindert man dann die Temperatur sehr allmälig und lässt man die Phosphorsäure verrauchen, so erfolgt, besonders bei leichtem Bewegen der Masse mit einem Platinspatel, die Wiederbildung und Ausscheidung des $_a$phosphorsauren Kupferoxyds in glänzenden Krystallen, die um so grösser und deutlicher sind, je mehr Zeit und Ruhe man ihnen zur Bildung lässt.

Durch Wechselzersetzung des im Vorhergehenden beschriebenen $_a$phosphorsauren Kupferoxyds (metaphosphorsauren Kupferoxyds) mit einer Lösung von Schwefelnatrium, erhielt Fleitmann ein krystallisirtes metaphosphorsaures Natron: $NaO, {}_aPO_5 + 2HO$, sein dimetaphosphorsaures Natron: $2NaO, 2\,{}_aPO_5 + 4HO$. Entweder ist daher in dem Maddrell'schen Kupfersalze eine andere Modification der Metaphosphorsäure enthalten, als in den anderen Maddrell'schen Metaphosphorsäure-Salzen, oder es findet bei der Zersetzung desselben durch Schwefelnatrium eine Umwandlung der Säure Statt (Bd. II. 1, S. 510). Fleitmann hält das Kupfersalz für dimetaphosphorsaures Kupferoxyd: $2CuO, 2\,{}_aPO_5$.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Fleitmann's dimetaphosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd, so bleibt die Mischung vollkommen klar, und es scheidet sich keine Spur von dimetaphosphorsaurem Kupferoxyd aus. Dies scheint dagegen zu sprechen, dass unser fragliches Kupfersalz dimetaphosphorsaures Kupferoxyd ist. Auf Zusatz von Weingeist zu der Mischung oder beim Verdunsten derselben scheidet sich aber das unlösliche Kupfersalz aus und ist, einmal entstanden, vollkommen unlöslich in der Mischung. Dies deutet auf eine

Umwandlung. Nimmt man indess anstatt der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine Lösung von Kupferchlorid, so scheidet sich aus der gemischten Flüssigkeit das unlösliche Kupfersalz sehr bald in kleinen Krystallen aus, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten: $2 CuO, 2_a PO_5 + 8 HO$ (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 256). Werden ziemlich concentrirte Lösungen von 2 Aeq. dimetaphosphorsaurem Ammon und 1 Aeq. Kupferchlorid vermischt, so scheiden sich verworrene nadelförmige lebhaft blaue Krystalle aus, ein Doppelsalz von metaphosphorsaurem Kupferoxyd und metaphosphorsaurem Ammoniumoxyd: $AmO, {}_aPO_5 + CuO, {}_aPO_5 + 4 HO$, oder dimetaphosphorsaurem Kupferoxyd-Ammoniumoxyd: $AmO\,CuO, 2\,{}_aPO_5 + 4 HO$. Die Krystalle sind sehr wenig löslich in Wasser, sie entlassen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des Wassers, bei 100° 2 Aeq. Bisweilen erhält man bei der Bereitung sogleich Krystalle mit 2 Aeq. Wasser (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 345).

Phosphorigsaures Kupferoxyd wird als blauer Niederschlag erhalten beim Vermischen der Lösungen von Kupferchlorid und phosphorigsaurem Ammon. Es giebt beim Erhitzen Wasser, dann Wasserstoffgas, mit Zurücklassung eines Gemenges von Kupfer und phosphorsaurem Kupferoxyd. Von überschüssiger Säure wird es gelöst, die Lösung scheidet beim Kochen metallisches Kupfer aus (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Kupferoxyd. Kupferoxydhydrat löst sich in der wässerigen Säure, die Lösung lässt allmälig metallisches Kupfer fallen.

Borsaures Kupferoxyd. Beim Vermischen der Lösungen von neutralem borsauren Natron oder Borax und Kupfervitriol entstehen grüne Niederschläge, welche von Säuren leicht gelöst werden und beim Erhitzen zu einem grünen Glase schmelzen. Die Zusammensetzung derselben ist nach der Concentration und Temperatur der Lösungen verschieden, sie ändern sich beim Auswaschen, indem dadurch Borsäure entzogen wird, und sie können durch anhaltendes Kochen mit Wasser in wasserhaltiges Kupferoxyd umgewandelt werden (H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 87, S. 470 und 587; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 223).

Kieselsaures Kupferoxyd. Eine Auflösung von kieselsaurem Kali, z. B. von Wasserglas, erzeugt in Kupfervitriollösung einen grünlich blauen Niederschlag, der beim Erhitzen die Farbe nicht ändert. Das seltene Mineral Dioptas oder Kupfersmaragd ist wasserhaltiges kieselsaures Kupferoxyd von der Formel: $3 CuO, 2 SiO_3 + 3 HO$, desgleichen der Kieselmalachit, welcher die doppelte Menge Wasser enthält.

Chromsaures Kupferoxyd. Wenn man Kupferoxydhydrat in schwefelsäurehaltiger Chromsäure auflöst, so schiessen beim Verdampfen der Lösung grüne Krystalle an, welche aus schwefelsaurem Kupferoxyd bestehen, worin ein Theil der Schwefelsäure durch Chromsäure vertreten ist (Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, S. 386). —

Der chocoladenbraune Niederschlag, welcher beim Vermischen kochender Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und neutralem chromsauren Kali entsteht, ist, wenn er mit Wasser gekocht worden, bis sich dies nicht mehr färbt, viertel chromsaures Kupferoxyd: $4 CuO, CrO_3 + 5 HO$ (nach Evans kalihaltig). — Rührt man diese Verbindung feucht mit Wasser an und leitet man Ammoniakgas durch die Flüssigkeit, so resultirt eine grüne Lösung, aus welcher bei Erkältung unter 0° dunkelgrüne Prismen von chromsaurem Kupferoxyd-Ammoniak: $3 CuO, 2 CrO_3 + 5 H_3N + HO$ anschiessen, die an der Luft Ammoniak entlassen und durch Wasser zerlegt werden. Aus der, durch Erkältung möglichst von dem Salze befreiten Flüssigkeit schiessen prächtig blaue zerfliessliche Nadeln an, wenn man dieselbe in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bei Gegenwart von Kalk freiwillig verdampfen lässt: sie sind wasserhaltiges Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO, 2 H_3N + 4 HO$ (Malaguti und Sarzeau, Berzelius' Jahresbericht, Bd. 24, Seite 178 und 142).

Zur Bestimmung und Scheidung des Kupfers. — Hinterlässt eine Kupferverbindung beim Glühen Kupferoxyd, so wird die Menge des Kupfers auf diese einfachste Weise bestimmt. 100 Kupferoxyd entsprechen 79,87 Kupfer.

Aus Lösungen, welche ein in Wasser lösliches Kupferoxydsalz enthalten, z. B. salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd oder Kupferchlorid, wie sie bei Analysen gewöhnlich vorkommen, fällt man durch Natronlauge Kupferoxyd. Die zu fällende Lösung wird stark verdünnt, zum Sieden erhitzt und derselben dann Natronlauge bis zur deutlich bemerkbaren alkalischen Reaction zugegeben. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag von Kupferoxyd wird auf einem Filter gesammelt, auf das Sorgfältigste mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel ausgeführt werden. Man schüttet in den Tiegel den Antheil des Oxyds, welcher sich von dem Filter abnehmen lässt, legt das Filter mit dem Reste des Oxyds oben auf und erhitzt dann den Tiegel sehr allmälig, zuletzt schräg liegend unter Luftzutritt, bis zur vollständigen Veraschung des Papiers. Die geringe Menge Kupferoxydul, welche durch Einwirkung der Papierkohle auf das Kupferoxyd entstehen kann, wird auf diese Weise schliesslich wieder in Oxyd umgewandelt. Besonders wenn die mit Natronlauge zu fällende Kupferlösung nicht hinreichend verdünnt ist, setzt sich ein Theil des ausgeschiedenen Kupferoxyds als brauner Ueberzug sehr fest an die Gefässwand an. Man muss dann, nachdem der Inhalt des Gefässes nach und nach auf das Filter gebracht worden ist, das anhaftende Oxyd in ein wenig Salpetersäure lösen, die Lösung vedünnen, erhitzen und mit Natronlauge fällen. Das Oxyd scheidet sich jetzt, wegen starker Verdünnung der Flüssigkeit in Flocken aus; man bringt dieselben zu dem übrigen Oxyde auf das Filter. Es ist unzweckmässig, aus der Ku-

pferoxydlösung durch Natronlauge in der Kälte Oxydhydrat zu fällen und dies dann, durch Erhitzen der Flüssigkeit, in Oxyd umzuwandeln. Von anderen Bestimmungsweisen des Kupfers wird unten die Rede sein.

Da das Kupfer aus den sauren Lösungen seiner Salze durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelkupfer gefällt wird, so scheidet man dasselbe von den Metallen, resp. Oxyden, welche unter diesen Umständen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, sehr leicht und bequem durch Schwefelwasserstoffgas. So von den Alkalien, alkalischen Erden, Erden und den vorhergehenden Erzmetallen, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Uran, Zink, aber natürlich nicht vom Cadmium, weil dies ebenfalls durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Auch von der Phosphorsäure und Borsäure ist das Kupferoxyd auf diese Weise zu trennen. Man leitet durch die verdünnte saure Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe, nachdem sie umgerührt worden, und nachdem man die darüber stehende Luft durch Einblasen entfernt hat, noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Der schwarzbraune Niederschlag von Schwefelkupfer wird dann sogleich auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgesüsst, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt ist. Er oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Man legt das Filter mit dem feuchten Niederschlage einige Minuten lang auf oft zu wechselnde Lagen von Fliesspapier, um ihn möglichst von Feuchtigkeit zu befreien, dann bringt man ihn, zum Trocknen, in einem Porzellanschälchen in den Trockenschrank. Auf Papier trocknend, würde sich die, durch Oxydation entstehende Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in das Papier einziehen. Nach hinreichendem Trocknen schüttet man den Theil des Schwefelkupfers, welcher von dem Filter abgenommen werden kann, in ein Becherglas, das Filter mit dem Reste des Schwefelkupfers röstet man in einem Porzellantiegel, bis zur Veraschung des Papiers, und giebt dann den Tiegelinhalt ebenfalls in das Becherglas. Durch Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure und Digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint, wird nun aus dem Schwefelkupfer eine Kupferoxydsalzlösung erhalten, aus welcher man, nach hinreichender Verdünnung, durch Natronlauge Kupferoxyd fällt, wie es oben beschrieben worden.

Die Löslichkeit des Kupferoxyds in Ammoniak und kohlensaurem Ammon gestattet, das Kupferoxyd durch Ammoniak und kohlensaures Ammon von den darin unlöslichen Basen zu trennen. Giebt man z. B. zu einer Lösung, welche Eisenoxyd und Kupferoxyd enthält, Ammoniakflüssigkeit in hinreichendem Uebermaasse, so entsteht eine tiefblaue ammoniakalische Kupferoxydlösung und das Eisenoxyd bleibt ungelöst, indess, nach H. Rose, stets etwas kupferoxydhaltig. Die Scheidung mittelst Schwefelwasserstoff ist deshalb vorzuziehen. Giebt man zu einer Lösung, welche Cadmiumoxyd und Kupferoxyd enthält, kohlensaures Ammon im Uebermaasse, so resultirt ebenfalls eine blaue ammoniakalische Kupferoxydlösung und kohlensaures Cadmiumoxyd bleibt ungelöst. Eine geringe Menge desselben geht mit in Lösung, scheidet sich aber aus,

wenn die Lösung einige Zeit an der Luft steht. Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung des Kupferoxyds von Cadmiumoxyd auch mittelst Cyankalium bewerkstelligt werden. Man giebt zu der Auflösung der Oxyde Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, und leitet in die Lösung, welche Cyankupferkalium und Cyancadmiumkalium enthält, Schwefelwasserstoffgas. Das Cadmium wird als Schwefelcadmium vollständig gefällt, das Kupfer bleibt in Lösung, wenn man das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen austreibt und noch etwas Cyankalium zufügt. Man kocht dann die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist und fällt hierauf durch Natronlauge das Kupferoxyd (H. Rose).

Methoden zur bequemeren oder rascheren, und namentlich auch zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers, sind in den letzten Jahren sehr viele vorgeschlagen worden.

Nach der volumetrischen Methode von Pelouze wird das Kupfer aus einer ammoniakalischen, also intensiv blauen Kupferoxydsalzlösung durch eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium gefällt. Die Entfärbung der Flüssigkeit giebt das Ende der Fällung zu erkennen. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so ist der, durch das Schwefelnatrium erzeugte Niederschlag Einfach Schwefelkupfer: CuS, das sich schwierig absetzt und sehr leicht wieder in der ammoniakalischen Flüssigkeit oxydirt. Operirt man bei 60 bis 80° C., so ist der entstehende Niederschlag constant das Oxysulfuret: 5 CuS, CuO, welches sich rascher absetzt und weniger leicht oxydirt. Operirt man bei noch höherer Temperatur (90 bis 100° C.), so besteht der Niederschlag aus noch oxydreicherem Oxysulfuret und es bleibt eine gewisse Menge Kupfer in der Flüssigkeit, als Oxydulverbindung, also ohne diese zu färben. Man muss deshalb bei 60 bis 80° C., am besten bei ohngefähr 75° C. operiren. Durch Zugeben einer hinreichenden Menge von Ammoniakflüssigkeit zu der zu prüfenden Flüssigkeit lässt es sich leicht dahin bringen, dass ihr Siedepunkt nicht über diese Temperatur steigt. Sind neben Kupfer Metalle vorhanden, welche ebenfalls durch Schwefelnatrium als Schwefelmetalle gefällt werden, so thut dies in der Mehrzahl der Fälle der Anwendbarkeit der Methode keinen Eintrag, weil das Kupfer vor den anderen Metallen gefällt wird (siehe unten).

Zur Darstellung des Schwefelnatriums leitet man in Natronlauge von 26° B. (1,2 specif. Gew.) Schwefelwasserstoffgas. Nach Verlauf einiger Stunden eines raschen Stromes des Gases findet sich in dem Gefässe eine reichliche Krystallisation von Schwefelnatrium. Man lässt die Krystalle in einem Trichter ablaufen, wäscht sie mit etwas kaltem Wasser und trocknet sie zwischen Papier ab.

Zur Bereitung der Probeflüssigkeit werden 135 bis 140 Grm. des krystallisirten Schwefelnatriums zu 1 Liter Lösung gelöst. Man lässt die Lösung einige Tage stehen, wobei sich eine geringe Menge Schwefelblei

ablagert, dann decantirt oder hebt man sie ab. Sie ist völlig klar und farblos, und hält sich in gut verschlossenen Flaschen unverändert.

Um die Probeflüssigkeit zu titriren wird auf folgende Weise operirt. Man löst 1 Grm. völlig reines Kupfer, am besten galvanisch gefälltes, in 5 bis 6 CC. reiner Salpetersäure in einem Kolben oder einer Digerirflasche von ohngefähr 200 bis 250 CC. Capacität. Zu dieser Lösung giebt man 40 bis 50 CC. Ammoniakflüssigkeit (nach Schwarz 20 bis 30 CC.); es resultirt eine tiefblaue Flüssigkeit. Man erhitzt nun diese Flüssigkeit über einer kleinen Weingeistlampe zum Sieden (was bei ohngefähr 50 C. eintritt) und setzt nun von der, in die Burette gebrachten Schwefelnatriumlösung tropfenweise hinzu, ohne das Sieden zu unterbrechen, und indem man häufig vorsichtig umschüttelt, um das Stossen zu verhüten. Es vergeht eine geraume Zeit, ehe die blaue Farbe so schwach wird, dass sie sich in der durch den braunen Niederschlag getrübten Flüssigkeit nicht mehr mit Sicherheit ohne Weiteres erkennen lässt. Ist dieser Zeitpunkt aber eingetreten, so entfernt man die Lampe, wäscht die Wände des Gefässes mittelst einer Spritzflasche mit Ammoniakflüssigkeit ab, und lässt nun die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig stehen, damit sich der Niederschlag absetze. Zeigt sich diese Flüssigkeit dann noch gefärbt, so wird die Lampe wieder genähert und mit dem Zusetzen von Schwefelnatriumlösung, aber vorsichtiger, fortgefahren. Einige Uebung befähigt bald, nach der Intensität der Farbe zu beurtheilen, wie viel Tropfen ohngefähr noch zuzufügen sind. So operirt man fort, natürlich immer vorsichtiger, bis die letzten Tropfen der Schwefelnatriumlösung die Flüssigkeit vollständig entfärbt haben. Es ist hier zu beachten, dass sich die Flüssigkeit durch die Berührung mit der Luft allmälig von der Oberfläche ab blau färbt, dass also nur die Farblosigkeit der unteren Schichten als Anhaltspunkt dienen kann. Der Versuch ist in ohngefähr 10 Minuten zu beenden und während dieser Zeit erhält sich die Temperatur der Flüssigkeit unter 80° C. Bei der angegebenen Stärke der Schwefelnatriumlösung bedarf man ohngefähr 30 bis 32 CC. derselben für 1 Grm. Kupfer. Eine stärkere Verdünnung der Probeflüssigkeit, so dass etwa 50 CC. (100 Grade der Burette) derselben 1 Gramm Kupfer fällen, scheint eine grössere Genauigkeit erreichen zu lassen, aber die stärkere Verdünnung schwächt die Intensität der blauen Farbe der zu prüfenden Lösung.

Von den Substanzen, deren Kupfergehalt ermittelt werden soll, wird nun eine Lösung dargestellt, in welcher der ganze Kupfergehalt enthalten ist, diese wird mit Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit der titrirten Probeflüssigkeit in angegebener Weise geprüft. Es ist, nach Pelouze, rathsam, eine Menge der Substanz anzuwenden, welche annähernd 1 Grm. Kupfer enthält und dies durch einen vorläufigen Versuch zu ermitteln. Die Berechnung ist sehr einfach. Angenommen, 30 CC. der Probeflüssigkeit entsprächen 1 Grm. Kupfer und man habe für 1,1 Grm. einer Kupferlegirung 29,5 CC. der Probeflüssigkeit verbraucht, so entsprechen

diese 0,983 Grm. Kupfer (30 : 1 = 29,5 : x). Diese sind nicht in 1 Grm., sondern in 1,1 Grm. der Legirung enthalten, man erfährt also den Gehalt in 1 Grm. durch die Proportion: 1,1 : 0,983 = 1 : x; x ist hiernach 0,8936; die Legirung enthält also 89,36 Procent Kupfer.

In Bezug auf das Vorkommen anderer Metalle in den auf Kupfer zu prüfenden Substanzen ist das Folgende zu beachten. Eisen, Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Antimon und Arsen schaden nicht, weil das Schwefelnatrium nicht eher auf diese Metalle zu wirken anfängt, als bis das Kupfer vollständig gefällt ist. Man hat nur nöthig, den Niederschlag, welcher bei dem Vorhandensein mehrerer dieser Metalle auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entsteht, abzufiltriren, wenn derselbe bedeutend ist, wo er die Färbung der Flüssigkeit undeutlich machen würde.

Das Eisen muss als Oxyd in der Lösung enthalten sein, Eisenoxydul würde durch Bildung von Kupferoxydul das Resultat unrichtig machen.

Zink und Cadmium erleichtern sogar die Prüfung, weil die vollständige Fällung des Kupfers durch das Entstehen des weissen oder gelben Niederschlags von Schwefelzink oder Schwefelcadmium angezeigt wird.

Das Zinnoxyd und Antimonoxyd, welche bei der Behandlung zinnhaltiger und antimonhaltiger Substanzen (z. B. Legirungen) mit Salpetersäure ungelöst bleiben, sucht man durch Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung zu bringen. Gelingt dies nicht, so fügt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu, welche ohngefähr 0,1 Grm. Blei entspricht; das auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sich ausscheidende Bleioxydhydrat reisst dann das Zinnoxyd mit nieder, welches sonst in der Flüssigkeit schweben bleibt und diese trübe erhält.

Ist der Kupfergehalt in Kupfererzen zu bestimmen, so werden diese mit Königswasser behandelt, dann giesst man Ammoniakflüssigkeit hinzu und prüft mit der Probeflüssigkeit. Filtration der Lösung ist nur nöthig, wenn bei der Behandlung mit Königswasser viel ungelöst bleibt, oder wenn durch Ammoniakflüssigkeit ein sehr bedeutender Niederschlag entsteht.

Die Methode wird ungenau beim Vorhandensein von Kobalt, Nickel, Quecksilber und Silber. Das Silber kann aber leicht aus der Lösung durch Salzsäure entfernt werden (Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 449, Bd. 38, S. 407; Schwarz, Maassanalysen).

Früher hatte Pelouze vorgeschlagen, das Kupfer aus der Menge von Traubenzucker zu berechnen, welche eine kupferoxydhaltige Lösung bedarf, um daraus das Kupfer als Kupferoxydul abzuscheiden. Es wurden indess auf diesem Wege keine genauen und übereinstimmenden Resultate erzielt. Schwarz hat nun aber auf diese Ausscheidung des Kupfers als Oxydul durch Zucker, eine sehr genaue und einfache Kupferbestimmung gegründet. Man fällt das Kupfer als Oxydul, löst dies in saurem Eisenchlorid, wodurch eine dem Kupferoxydul entsprechende Menge Eisenchlorür gebildet wird und bestimmt die Menge des gebildeten Eisenchlo-

rürs durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali, also nach dem Verfahren von **Marguerite**.

Das praktische Verfahren ist folgendes. Die abgewogene Kupferverbindung oder kupferhaltige Substanz wird in Wasser oder Salpetersäure gelöst, die Lösung in eine ziemlich geräumige Porzellanschale oder Platinschale gebracht und in der Kälte mit einer Lösung von neutralem weinsauren Kali und Aetzkali im Ueberschusse versetzt. Die so erhaltene tief blaue Flüssigkeit wird mit einer Lösung von Traubenzucker (Stärkezucker oder Honig) in hinreichender Menge vermischt und im Wasserbade auf 80° bis 90° C. erhitzt bis zur vollständigen Abscheidung des Kupfers als Oxydul, das heisst, bis die über dem Oxydul stehende Flüssigkeit am Rande der Schale eine braune Farbe zeigt. Nachdem sich das Oxydul etwas abgesetzt hat, sammelt man dasselbe auf einem mit heissem Wasser genetzten Filter, und wäscht es so lange aus, bis das Waschwasser farblos abfliesst. Man bringt dann das noch nasse Filter in die zur Fällung benutzte Schale zurück, welche man deshalb auch nicht ängstlich von dem an den Wänden festsitzenden Oxydul zu reinigen braucht, und übergiesst es mit ohngefähr 10 C C. einer concentrirten Eisenchloridlösung (wenn man etwa 1 Grm. Kupfer zu bestimmen hat) und eben so viel, oder noch einmal so viel, concentrirte Salzsäure und bringt die Schale auf das Wasserbad zurück. Es erfolgt nun die Umsetzung nach der Gleichung:

$$Cu_2O \text{ und } Fe_2Cl_3 \text{ und } HCl = 2\,CuCl \text{ und } 2\,FeCl \text{ und } HO.$$

Wenn man, durch Zerreissen des Filters mit einem Glasstabe und fleissiges Umrühren, dafür sorgt, dass das anfangs entstehende Kupferchlorür in der Flüssigkeit vertheilt wird, so ist die Umsetzung in höchstens 5 Minuten beendet. Die dann schön grün gewordene Flüssigkeit filtrirt man von dem Papiere, durch ein mit heissem Wasser wohl genässtes Filter, in einen geräumigen Kolben oder eine geräumige Digerirflasche aus weissem Glase und wäscht mit heissem Wasser gut nach. Man bestimmt nun schliesslich in dem Filtrate, nachdem dasselbe durch Abkühlen oder Zugeben von kaltem Wasser auf ohngefähr 30° C. gebracht worden, das Eisenoxydul nach der **Marguerite**'schen Methode. Für jedes Aequivalent gefundenes Eisen wird 1 Aeq. Kupfer in Anrechnung gebracht. Angenommen, 12 C C. der **Marguerite**'schen Probeflüssigkeit entsprächen 0,1 Grm. Eisen, und man habe 42 C C. desselben verbraucht, so beträgt der Kupfergehalt in der untersuchten Substanz 0,396 Grm. Denn 42 C C. Probeflüssigkeit zeigen 0,350 Grm. Eisen an (12 : 0,1 = 42 : x) und 0,350 Grm. Eisen entsprechen 0,396 Grm. Kupfer (28 : 31,7 = 0,350 : x). Die controlirenden Versuche ergaben **Schwarz** völlig genaue Resultate (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84; **Schwarz**, Maassanalysen).

Die Bd. II. 2, S. 818 beschriebene Methode von **Fuchs**, zur Bestimmung des Eisenoxyds durch metallisches Kupfer, lässt sich auch zur

Bestimmung des Kupferoxyds, also des Kupfers anwenden, indem das Kupferoxyd in den Kupferoxydsalzlösungen durch metallisches Kupfer eben so zu Oxydul desoxydirt wird, wie das Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Die Menge des aufgelösten metallischen Kupfers ist natürlich gleich der Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfers. Levol hat diese Methode so abgeändert, dass sie auch anwendbar ist für Kupferlösungen, welche Salpetersäure enthalten, was bei der ursprünglichen Methode nicht der Fall. Die Auflösung des Kupferoxyds wird, nach ihm, mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, die klare blaue Flüssigkeit in eine Flasche gebracht, welche mit einem breiten Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, mit kochendem Wasser verdünnt, so dass die Flasche völlig gefüllt wird, ein gewogenes Kupferblech in dieselbe gebracht, und verschlossen. Wenn die Flüssigkeit völlig farblos geworden, als Zeichen, dass alles Kupferoxyd in derselben in Kupferoxydul verwandelt ist, nimmt man das Kupferblech heraus, wäscht es rasch ab, trocknet und wägt es. Der Gewichtsverlust entspricht dem Kupfergehalte der untersuchten Flüssigkeit. Die Methode hat den Nachtheil, dass sie lange Zeit in Anspruch nimmt. Enthält die Flüssigkeit ohngefähr 1 Grm. Kupferoxyd und hat man ein Kupferblech von 4 bis 5 Grm. angewandt, so ist der Versuch in ohngefähr vier Tagen beendet. Die Menge des zugesetzten Ammoniaks muss hiereichend sein, das gebildete Oxydulsalz aufgelöst zu halten (H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie).

Die Methode Jacquelains, den Kupfergehalt einer Flüssigkeit aus der Intensität der blauen Farbe zu bestimmen, welche dieselbe nach dem Zugeben eines Ueberschusses von Ammoniakflüssigkeit annimmt, verdient keine Beachtung.

Zur Scheidung und quantitativen Bestimmung des Kupferoxyds und Kupferoxyduls, wenn beide Oxyde gleichzeitig vorkommen, kann man sich, nach H. Rose, des kohlensauren Baryts bedienen. Man stellt sich bei möglichstem Ausschlusse der Luft eine Lösung dar, und digerirt dieselbe mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem kohlensauren Baryt, ebenfalls bei möglichst abgehaltener Luft. Das Kupferoxyd wird als Hydrat gefällt, das Kupferoxydul wird nicht gefällt. Auch das Verfahren von Schwarz erscheint bisweilen sehr anwendbar, um die Menge des Kupferoxyduls und Kupferoxyds zu ermitteln.

Hüttenmännische Gewinnung des Kupfers.

Die Erze, aus denen man das Kupfer hüttenmännisch gewinnt, enthalten das Kupfer entweder als Oxyde oder aber als Sulfurete. Die wichtigsten sind:

Das Rothkupfererz; es ist Kupferoxydul: Cu_2O; es kommt theils krystallisirt in Octaëdern vor (so besonders in den Gruben von Cornwallis), theils derb und eingesprengt (Australien, Chili).

Die Kupferlasur ist eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat: $2(CuO, CO_2) + CuO, HO$ (zweidrittel kohlensaures Kupferoxyd, Seite 222). Farbe lasurblau, smalteblau, schwärzlich blau; theils krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, theils traubig, kugelig, derb, eingesprengt, erdig. Findet sich in Sibirien, Cornwallis und fand sich früher besonders schön zu Chessy ohnweit Lyon.

Der Malachit ist ebenfalls eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat: $CuO, CO_2 + CuO, HO$ (halbkohlensaures Kupferoxyd, Seite 222). Er kommt theils krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, theils knollig, tropfsteinartig, schalig, derb, gewöhnlich gleichzeitig mit Kupferlasur vor. Sehr grosse Mengen von Malachit finden sich am Ural. Man verarbeitet die reinen Stücken zu Vasen, Schalen, Tischplatten, architektonischen Verzierungen u. s. w. Die Schale im neuen Museum zu Berlin, die Vase in der Pinakothek in München, die auf der Ausstellung zu London ausgestellten verschiedenen Gegenstände! — Eine Verbindung von kieselsaurem Kupferoxyd mit Wasser führt den Namen Kieselmalachit.

Der Kupferglanz ist Kupfersubsulfuret, Halb-Schwefelkupfer: Cu_2S. Er findet sich krystallisirt, in Afterkystallen, derb, eingesprengt, knollig, in Gestalt von organischen Substanzen, welche in denselben verwandelt sind; besitzt Metallglanz und hat eine schwärzlich blaugrüne Farbe (Seite 193).

Das Buntkupfererz ist die Verbindung von Kupfersubsulfuret mit Eisensesquisulfuret: $3Cu_2S, Fe_2S_3$. Es kommt krystallisirt in Octaëdern, meist aber derb, auch eingesprengt vor und dann meist gemengt mit Kupferglanz; ist metallglänzend, braunroth, oft blau angelaufen (Handwörterbuch der Mineralogie von Rammelsberg, die Artikel Buntkupfererz).

Der Kupferkies ist die Verbindung von Kupfersubsulfuret mit Eisensesquisulfuret: Cu_2S, Fe_2S_3 oder, nach Philipps, die Verbindung von Kupfersulfuret mit Eisensulfuret: CuS, FeS. Er findet sich krystallisirt in Quadratoctaëdern, meistens aber derb oder eingesprengt, auch traubig, nierenförmig, tropfsteinartig; besitzt Metallglanz und ist messinggelb. Der Kupferkies ist das verbreitetste Kupfererz und dient in Europa vorzüglich zur Gewinnung des Kupfers.

Die Fahlerze sind Verbindungen von Kupfersubsulfuret und Eisensulfuret mit Arsen und Antimon-Persulfid; sie werden wegen ihres Gehalts an Silber meistens den Silbererzen zugetheilt (siehe Silber).

Der Kupferschiefer ist ein Gemenge von bituminösem Thon und Kalkstein, durchdrungen von Schwefelkupfer, Schwefeleisen und anderen Sulfureten, und von Silber. Er ist bräunlich schwarz, auf dem Bruche uneben feinkörnig, besitzt ein ausgezeichnet schiefriges Gefüge und enthält Fischabdrücke oft in grosser Menge. Er findet sich auf älterem Sandsteine, mit Granit, Grauwacke, namentlich im Mansfeldschen, in Thüringen, Kurhessen. Der Kupferschiefer und die metallhaltigen Lagen

eines grauen Todtliegenden, welche auf der Friedrichshütte bei Riechelsdorf verschmolzen werden, enthalten vorherrschend: Buntkupfererz und Eisenkies; neben diesen, eingesprengt: Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Malachit, Kupferlasur, erdiges Kupfer, Rothnickelkies, Speisskobalt, Zinkblende, Bleiglanz, Molybdänglanz, Fahlerz u. dgl. (Genth, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 37, S. 193).

Der Kupferkies und die übrigen Erze, welche Schwefelkupfer enthalten, kommen entweder in der metallführenden Gangformation oder in grossen, dem Urgebirge oder Uebergangsgebirge eingelagerten Massen vor. Wenn lufthaltiges Wasser auf diese Erze einwirken konnte, hat sich das Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt. Enthielt das Wasser kohlensauren Kalk, so wurde das schwefelsaure Kupferoxyd zerlegt und es entstanden Malachit und Kupferlasur. Kamen in dem Wasser organische Substanzen vor, so wurden diese wieder zu Kupferoxydul und metallischem Kupfer reducirt. Enthielt das Wasser Phosphorsäure-Salze oder oxydirte sich zugleich ein arsenhaltiges Erz, so bildete sich phosphorsaures und arsensaures Kupferoxyd. Zu jener Zeit, in welche die Entstehung einer grossen Anzahl von Gängen fällt, müssen sich sehr beträchtliche Massen von Kupferkies u. s. w. oxydirt haben. Indem sich nun das Wasser, welches die entstandenen Schwefelsäure-Salze aufgelöst hatte, in Vertiefungen oder Thäler ergoss, tödtete es in diesen die organischen Wesen, die Pflanzen und Thiere. Durch die Bestandtheile derselben wurden nun die Schwefelsäure-Salze wieder zu Schwefelmetallen desoxydirt, und diese lagerten sich dann ab, gemengt mit den übrigen aufgeschwemmten erdigen Substanzen. So bildete sich ein Kupferschieferflötz. Auf diese Weise erklärt Mitscherlich sehr gut die Entstehung der neueren Kupfererze und des Kupferschiefers aus dem Kupferkiese, den Fahlerzen u. s. w. Auch jetzt noch wird in den Gruben durch Oxydation des Schwefelkupfers schwefelsaures Kupferoxyd gebildet, welches sich dann in dem Grubenwasser auflöst. Solche, Kupfervitriol enthaltende Grubenwässer, werden Cämentwässer genannt. Durch Einlegen von Eisen fällt man aus denselben das Kupfer (Cämentkupfer). Früher, als man über die Art und Weise, nach welcher die Ausscheidung des Kupfers aus den Cämentwässern durch Eisen erfolgte, noch nicht im Klaren war, glaubte man, dass diese Wässer das Eisen in Kupfer verwandelten.

Das Probiren der Kupfererze. Das Probiren der Kupfererze, die Ermittelung des Kupfergehalts der Kupfererze, wird am genauesten auf nassem Wege bewerkstelligt. Man kann sich dazu der Methoden von Pelouze, Schwarz oder Levol bedienen, welche Seite 230 u. f. ausführlich beschrieben worden sind. — Auf den Oberharzer Silberhütten wird die Kupferprobe auf folgende Weise angestellt. Man behandelt einen Probircentner des Erzes mit Königswasser und dampft die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung filtrirt, und in einer Digerir-

flasche mit Eisenstiften erhitzt, bis ein Eisendraht nicht mehr verkupfert wird. Das gefällte Kupfer wird wiederholt abgewaschen, die Flasche über einer Schale umgekippt, das Eisen von dem Kupfer befreit und dies rasch abgewaschen und getrocknet.

Ausbringen des Kupfers.

Das Verfahren bei dem Ausbringen des Kupfers aus seinen Erzen muss, wie man leicht sieht, nach den Bestandtheilen derselben verschieden sein. Man kann die Erze in dieser Beziehung in zwei Classen theilen, nämlich in solche, welche das Kupfer im oxydirten Zustande enthalten, und in solche, welche es im geschwefelten Zustande enthalten.

Die Gewinnung des Kupfers aus den Erzen, in denen das Metall im oxydirten Zustande vorkommt, ist im Allgemeinen ein sehr einfacher Process. Die Erze werden in einem Schachtofen mit Kohle und mit einem Zuschlage verschmolzen, welcher mit den fremden Beimengungen, der Bergart, Gangart, eine leichtflüssige Schlacke bildet, die auf dem flüssigen Kupfer schwimmt und mit diesem zugleich abfliesst (siehe Eisen). Das aus dem Ofen gewonnene Kupfer ist noch nicht völlig rein; es enthält namentlich geringe Mengen von Schwefel, von Eisen und einigen anderen Metallen. Von diesen wird es dadurch befreit, dass man es in einer Art von Flammenofen schmilzt, welcher einem Treibheerde gleicht (siehe unten), und auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls mittelst eines Gebläses Luft leitet. Dadurch werden der Schwefel und die leicht oxydirbaren Metalle oxydirt (Gahrmachen, Oxydationsschmelzen). Die Oxyde zieht man von der Oberfläche des schmelzenden Kupfers ab.

Der Process der Gewinnung des Kupfers aus dem Kupferkiese und den ähnlichen, Sulfurete enthaltenden Kupfererzen ist weit umständlicher und complicirter, theils weil die Abscheidung des Eisens und Schwefels von dem Kupfer eine lange Reihe von verschiedenen Operationen erfordert, theils weil das häufig vorkommende Silber gleichzeitig gewonnen werden muss. Das Wesen des Processes wird zunächst aus dem Folgenden ersichtlich werden.

Die Erze werden geröstet, um einen Theil des Schwefels zu verbrennen und die Metalle theilweise in Oxyde umzuwandeln. Da das Schwefeleisen viel leichter entschwefelt wird, als das Schwefelkupfer, so enthält das geröstete Erz das Eisen nun vorzugsweise als Oxyd. Die gerösteten Erze werden mit Kohlen in einem Schachtofen niedergeschmolzen unter Zusatz von kieselsäurehaltigen Zuschlägen, wenn sie nicht schon quarzige Bergart enthalten. Das entstandene Eisenoxyd wird zu Oxydul desoxydirt, welches als Silicat in die Schlacke geht, während sich das Schwefelkupfer, mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen, als eine geschmolzene Masse, die man Stein nennt, unter der Schlacke ansammelt. Das beim Rösten entstandene Kupferoxyd geht nicht in die Schlacke,

weil sich dasselbe mit dem Schwefeleisen umsetzt zu Eisenoxydul und Schwefelkupfer oder zu schwefliger Säure, Eisenoxydul und metallischem Kupfer. Das Vereinigungsstreben des Kupfers zum Schwefel is nämlich weit stärker, als das des Eisens zum Schwefel, dagegen das Vereinigungsstreben des Eisens zum Sauerstoff weit grösser als das des Kupfers zum Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure.

Durch das Niederschmelzen des gerösteten Erzes auf angegebene Weise ist also ein Theil des Eisens des Erzes entfernt, nämlich in die Schlacke übergeführt worden, und es muss deshalb der erhalten Stein reicher sein an Schwefelkupfer als das angewandte Erz.

Der Stein wird nun ebenfalls wieder geröstet, um eine neue Quantität von Schwefel zu entfernen, und eine neue Quantität der Metalle in Oxyde umzuwandeln, dann wird der geröstete Stein, wie das geröstete Erz, niedergeschmolzen. Es resultiren wieder eine eisenhaltige Schlacke und ein Stein, welcher natürlich noch reicher an Schwefelkupfer sein muss als der frühere.

War bei dem Rösten des ersten Steins die Entschweflung so weit vorgeschritten, dass das in dem Röstproducte zurükgebliebene Schwefeleisen nicht mehr ausreicht, sämmtliches Kupfer in Schwefelkupfer (Halbschwefelkupfer) umzuwandeln, so geht doch keine bedeutende Menge dieses Oxyds in die Schlacke, theils weil das Kupferoxyd leicht durch die Kohle zu Metall reducirt wird, theils weil das Eisenoxydul ein stärkeres Vereinigungsstreben zur Kieselsäure hat als das Kupferoxyd, dies also deplacirt. Es resultirt ein Gemenge von Schwefelkupfer und metallischem Kupfer, ein schwefelhaltiges Kupfer, worin nur wenig Eisen enthalten ist. Dies wird Schwarzkupfer genannt.

Fällt bei dem Schmelzen des gerösteten ersten Steins noch kein Schwarzkupfer, sondern ein Stein, so liefert dieser jedenfalls nach hinreichend starkem Rösten beim Schmelzen Schwarzkupfer und natürlich ein um so schwefelärmeres Schwarzkupfer, je vollständiger das Rösten bewerkstelligt war.

Aus dem Schwarzkupfer lässt sich schliesslich nun der Rückhalt an Schwefel und leichter oxydirbaren Metallen durch ein Oxydationsschmelzen entfernen und so ein fast reines Kupfer gewinnen.

Ueber das Speciellere des Hüttenprocesses mag nun das Folgende gesagt sein. Das R ö s t e n der Erze geschieht in Haufen, auf einer Unterlage von Holz als Brennmaterial. Das Brennmaterial bezweckt nur die Haufen in Brand zu stecken, der Schwefelgehalt, eventuell der Bitumengehalt der Erze, erhält dann die Temperatur hinreichend hoch. Ob das Rösten wiederholt werden muss, hängt von der Beschaffenheit der Erze ab. Die Mansfelder Kupferschiefer werden einmal geröstet, die kupferkieshaltigen Erze des Rammelsbergs, welche man auf der Okerhütte bei Goslar verhüttet, werden dreimal geröstet. Das erste Rösten dauert hier 20 bis 30 Wochen, das zweite 6 bis 10 Wochen, das dritte,

wozu man nur die Erze nimmt, welche bei dem zweiten Rösten nicht hinreichend geröstet wurden, 4 bis 5 Wochen.

Das Niederschmelzen des gerösteten Erzes mit geeigneten Zuschlägen, worunter gewöhnlich Schwarzkupferschlacke, die etwas Kupfer enthält (das Rohsteinschmelzen), wird in Schachtöfen ausgeführt, welche je nach ihrer Höhe die Namen Hohöfen, Halbhohöfen, Krummöfen führen. Fig. 14, 15 und 16 zeigen einen solchen Ofen. *G* ist die

Fig. 14.

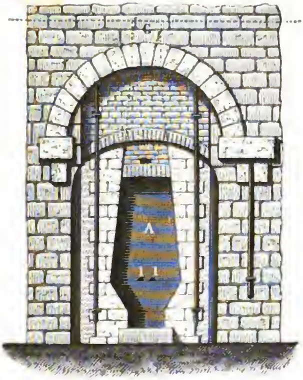
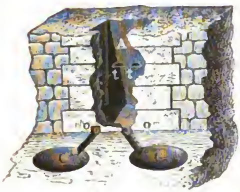


Fig. 15



Fig. 16.



Gicht, *A* der Schacht, *tt* sind zwei Oeffnungen für die Düsen der Windleitung des Gebläses (Bd. II. 2, S. 828). Durch die Oeffnungen *oo* wird der flüssige Inhalt des Ofens abwechselnd in die beiden schalenförmigen Vertiefungen *CC* (Spurtiegel) abgelassen.

Es resultiren, wie oben angegeben, zwei flüssige Schmelzproducte. Das eine ist eine leichtflüssige Schlacke, welche sich durch Einwirkung des oxydirten Eisens der gerösteten Erze auf die quarzige Bergart oder den quarzigen Zuschlag erzeugt hat und welche je nach ihrer Beschaffenheit, Rohschlacke, Schwiel oder Schwielschlacke genannt wird. Das andere ist der sogenannte Stein, Rohstein oder Kupferstein, ein Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen, das nach der Beschaffenheit der Erze eine sehr wechselnde Menge von Schwefelkupfer enthält. Unter dem Stein befindet sich öfters eine Eisensau, das heisst eine Masse metallischen Eisens.

Bergsten fand in einem Rohstein:

Kupfer	8,85
Eisen	60,30
Zink	1,09
Blei	Spur
Schwefel	26,07
Magnesia	0,61
Kieselsäure	1,78

Genth fand in einem Kupfersteine (sogenanntem Kupfersteinkönig) vom Riechelsdorfer Kupferschiefer-Hüttenprocesse:

Kupfer	43,81
Eisen	23,96
Blei	0,87
Nickel	1,14
Mangan	2,33
Silber	00,9
Calcium	0,96
Schwefel	26,57

das ist:

Halbschwefelkupfer, Cu_2S	40,03
Magnetkies, Fe_7S_8	41,33
Schwefelblei, PbS	1,00
Schwefelnickel, NiS	1,76
Schwefelmangan, MnS	3,68
Kupfer	11.88
Silber	0,09

Die Rohschlacke ist im Wesentlichen Eisenoxydulbisilicat: FeS^2 (zweidrittel Silicat, $3FeO, 2SiO_3$), sie kann, wie oben erläutert, keine erhebliche Menge oxydirtes Kupfer enthalten.

Genth fand in einer Rohschlacke:

Kieselsäure	48,23
Eisenoxydul	14,13
Kupferoxyd	0,58
Manganoxydul	0,65
Kalk	23,06
Magnesia	3,35
Thonerde	6,51
Kali und Natron	4,60
Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Molybdänoxydul	Spuren

Die Schlacke enthielt also Silicate von Thonerde und den Basen $\dot{R}O$.

Der gefallene Stein wird nun je nach den Umständen verschieden oft, zweimal bis sechsmal, selbst noch öfter geröstet, um den Schwefel mehr oder weniger zu entfernen und Oxyde der Metalle zu bilden. Das Rösten geschieht entweder in Haufen, oder aber in sogenannten Sta-

peln, das heisst in, von drei Mauern begrenzten Räumen, Fig. 17, welche bisweilen vorn mit einer vierten losen Mauer zugesetzt werden. In der gemeinschaftlichen Hinterwand der Stadeln finden sich häufig kleine Canäle *o.o.o* ausgespart, zur Regulirung des Zuges. Der im ersten Stadel geröstete Stein kommt zur ferneren Röstung in den zweiten Stadel, aus diesem in den dritten u. s. w. Bei diesem Rösten entstehen namhafte Mengen von Kupfervitriol und Eisenvitriol, welche bisweilen durch Auslaugen gewonnen werden (Seite 201).

Fig. 17.



Der geröstete resp. ausgelaugte Stein wird in niederen Schachtöfen (Krummöfen) niedergeschmolzen, unter Anwendung eines quarzigen Zuschlags zur Verschlackung des Eisenoxyds, als welches gewöhnlich die kieselsäurereiche Rohschlacke dient. Bei diesem Schmelzen fällt, wenn die Röstung des Steins sehr vollständig bewirkt wurde (Gahrrost), neben der Schlacke (Schwarzkupferschlacke), welche im Wesentlichen ein Eisenoxydulsilicat ist (FeS, das ist 3 Fe O, SiO_3), das Schwarzkupfer oder Rohkupfer, welches bis 96 Proc. Kupfer, ausserdem aber Schwefel, Eisen, Zink u. s. w. enthält, aber auch zugleich ein an Schwefelkupfer reicherer Stein, der Dünnstein oder Spurstein. War das Rösten nicht weit genug getrieben, so erhält man bei diesem zweiten Schmelzen kein Schwarzkupfer, sondern nur den kupferreichen Stein (Concentrationsstein), welcher erst nach wiederholtem Rösten (Gahrrost) und Durchsetzen Schwarzkupfer liefert (das Kupfermachen).

Die folgenden Analysen der bei diesem Schmelzen fallenden Producte mögen hier eine Stelle finden:

Sefström fand in einem Dünnsteine:

Kupfer	57,48
Eisen	17,12
Schwefel	24,15
Zink	0,74
	99,49

Berthier:

Kupfer	59,8
Eisen	15,8
Schwefel	22,6
	98,2

Genth fand in einem Spursteine von oben genanntem Hüttenprocesse:

Kupfer	61,26
Eisen	13,70
Kobalt	4,11
Nickel, Mangan, Calcium	Spuren
Schwefel	22,51
	101,58.

Ein Schwarzkupfer enthielt, nach Berthier.

Kupfer	95.45
Eisen	3,50
Silber	0,49
Schwefel	0,56
	100,00.

Ein vom Kupferschiefer-Hüttenprocesse fallender Schwarzkupferkönig enthielt nach Genth:

Kupfer	92,24
Nickel	4,15
Eisen	1,41
Blei	0,89
Silber	0,10
Calcium	0,13
Kalium	0,10
Schwefel	0,98
	100,00.

Körnig krystallinische Schwarzkupferschlacke enthielt, nach Genth:

Kieselsäure	31,72
Eisenoxydul	47,80
Kupferoxyd	1,07
Thonerde	2,83
Kalk	8,06
Magnesia	3,86
Kali und Natron	4,94
Kobaltoxydul	0,25
Molybdänsäure	0,23
Nickeloxydul und Manganoxydul	Spuren
	100,76.

Das erhaltene Schwarzkupfer wird nun durch ein Oxydationsschmelzen von dem Rückhalte an Schwefel und leichter oxydirbaren Metallen (Eisen, Nickel, Blei), so wie von den Metallen deren Oxyde flüchtig sind (Antimon, Arsen), befreit. Dieser Process heisst das Gahrmachen des Schwarzkupfers. Es wird entweder in einem Heerde oder aber in einem Flammenofen ausgeführt. Fig. 18 und 19 zeigen einen Kupfer-

gahrheerd. Nachdem der halbkugelförmige, mit einem Gestübbe aus Thon und Kohle ausgeschlagene Heerd *C* (Tiegel) durch glühende

Fig. 18.

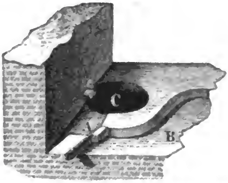
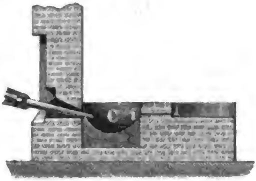


Fig. 19.



Kohlen völlig ausgetrocknet ist, wird das Schwarzkupfer, nach und nach, mit Hülfe des Gebläses unter einer Kohlendecke eingeschmolzen und dann die Luft des Gebläses auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls wirken gelassen. Es entweichen schweflige Säure und, wenn Antimon in dem Schwarzkupfer enthalten, Antimonrauch, die durch Oxydation der leichter oxydirbaren Metalle entstandenen Oxyde, später auch Kupferoxydul, verbinden sich zum Theil mit der Kieselsäure des Heerdes und fliessen als Schlacke durch den Kanal *ii* ab, ziehen sich in den Heerd ein oder werden von der Oberfläche des Kupfers abgezogen (das Gekrätz, die Gahrkrätze). Sobald das Kupfer gehörig gahr ist, was man an der Beschaffenheit, namentlich der Biegsamkeit, einer Kupferrinde erkennt, die man an einem eingetauchten Eisenstabe sich ansetzen lässt, reinigt man die Oberfläche des Kupfers von den Schlacken und Kohlen, giesst dann Wasser auf dieselbe, hebt die erstarrte Scheibe des Kupfers ab und verwandelt so nach und nach den ganzen Inhalt des Heerdes in Scheiben (das Scheibenreissen, Spleissen). Dies in Scheiben im Handel vorkommende Gahrkupfer führt den Namen Rosettenkupfer, von dem Ansehen, welches die Scheiben auf der unteren Seite zeigen. Die ersten Scheiben sind weniger reines Kupfer als die zuletzt fallenden.

Die folgenden Analysen von Gahrkupfer mögen hier eine Stelle finden:

	I.	II.	III.
Kupfer	98,65	98,25	99,31
Blei	0,75	1,09	0,21
Silber	0,23	0,13	0,10
Eisen	0,05	0,13	0,02
Nickel	—	0,23	0,28
Aluminium	0,02	0,05	—
Magnesium	0,03 }	0,10	0,04
Calcium	0,09 }		
Kalium	0,12	—	0,04
Kiesel	0,05	—	—
Schlacke	—	—	—

I. Schwedisches Scheibenkupfer, nach von Kobell. II. Mansfelder Gahrkupfer, nach von Kobell. III. Gahrkupfer von der Friedrichshütte, nach Genth.

Die auf der Friedrichshütte fallende oberste Gahrkupferscheibe ist übersäet mit kleinen Octaëdern von schwarzem, unlöslichem Nickeloxydul (S. 45). Eine Analyse desselben ergab, nach Genth:

Kupfer	83,90
Nickeloxydul	13,86
Nickel	1,10
Blei	0,60
Calcium	0,10
Magnesium	0,12
Kalium	0,32
Silber, Schwefel, Schlacken	Spuren
	100,00.

Die Gahrkrätze und Gahrschlacke enthielt, nach Genth:

Kieselsäure	7,88	32,23
Eisenoxydul	82,49	20,72
Nickeloxydul	3,59	34,16
Kupferoxyd	1,26	4,79
Thonerde	0,81	5,60
Molybdänoxydul	2,36	0,87
Kalkerde	1,70	Spuren
Kali und Natron	0,56	1,66
Kobaltoxydul	Spuren	Spuren
	100,65	100,03.

Der Flammenofen, welcher zum Gahrmachen des Schwarzkupfer benutzt wird (Spleissofen), ist Fig. 20 und 21 abgebildet. Er gleicht,

Fig. 20.

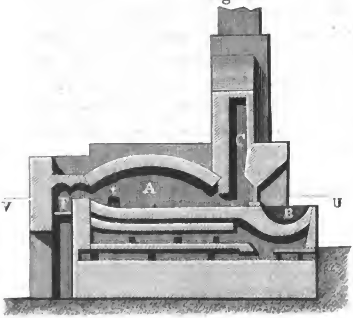
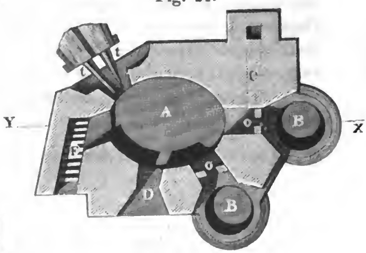


Fig. 21.



wie schon gesagt, einem Treibheerde. *F* ist der Rost für das Brennmaterial, die Flamme geht von diesem über die geschlagene Sohle des Ofens *A* und tritt dann in den Schornstein *C*. Das durch die Einsatzthür *D* eingebrachte Schwarzkupfer wird eingeschmolzen, dann wird durch das Gebläse *tt* ein Luftstrom auf das schmelzende Metall geleitet, um, wie im Gahrheerde, den Schwefel und die leichter oxydirbaren Metalle in Krätze und Schlacke zu verwandeln. Sobald das Kupfer erforderlich

gahr geworden, was man, wie oben angegeben, erkennt, lässt man es in die beiden äusseren Heerde *BB'* fliessen (Spleissheerde), wo es in Scheiben gerissen (gespleisst) wird.

Das bei dem Gahrmachen des Kupfers auf der Oberfläche desselben entstehende Kupferoxydul wird von dem schmelzenden Kupfer in beträchtlicher Menge gelöst. In Folge dieses Gehalts an Kupferoxydul besitzt das Gahrkupfer (Rosettenkupfer) keine bedeutende Dehnbarkeit, und es muss daher, um es weiter verarbeiten, nämlich schmieden oder walzen zu können, noch hammergahr gemacht, das heisst einer Operation unterworfen werden, welche die Entfernung des Kupferoxyduls und zugleich der letzten Antheile fremder Beimengungen bewirkt. Man schmilzt hierzu das Gahrkupfer in einem Heerde, dem Gahrheerde ähnlich, unter Kohlen (Reductionsschmelzen), bis eine herausgenommene Probe sich gehörig hämmerbar zeigt. Bleibt das hammergahr gewordene Kupfer zu lange der Einwirkung der Kohlen ausgesetzt, so nimmt es Kohlenstoff auf, und verliert dadurch wieder die Hämmerbarkeit; der Arbeiter muss dann die Luft des Gebläses auf das Metall wirken lassen, um den Kohlenstoff zu oxydiren. Auch das Kupfer von alten Kupfergeräthschaften muss, wegen des Gehalts an Kupferoxydul auf der Oberfläche, vor weiterer Verarbeitung wieder hammergahr gemacht werden.

Wenn die Kupfererze so silberhaltig sind, dass die Gewinnung des Silbers lohnt, so wird dem Schwarzkupfer vor dem Gahrmachen das Silber durch die Operation des Saigerns entzogen. Man schmilzt das Schwarzkupfer, welches gewöhnlich für diesen Zweck unvollständig gahr gemacht, verblasen und gekörnt (granulirt) wird, mit Blei zusammen oder man schmilzt die Granalien mit Glätte und silberarmen Blei nieder (frischen), giesst die geschmolzene Metalllegirung in Scheiben und lässt diese langsam erkalten, wodurch die Legirung (welche beim raschen Erkalten gleichförmig bleibt) in silberhaltiges Blei und bleihaltiges Kupfer sich scheidet, so dass also das Blei dem Kupfer das Silber entzieht. Die Scheiben (Saigerstücke) werden hierauf zwischen Kohlen so stark erhitzt, dass das leicht schmelzbare silberhaltige Blei von dem schwerer schmelzbaren bleihaltigen Kupfer abfliesst (absaigert). Fig. 22 und 23 zeigen

Fig. 22.

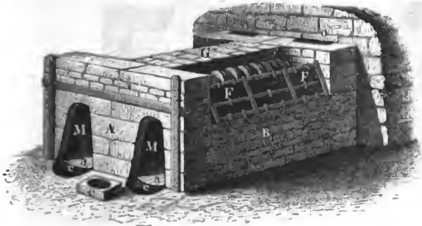
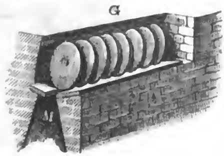


Fig. 23.



die Einrichtung des Saigerheerdes. Die Saigerstücke *D*, Fig. 25, werden auf die Saigerbänke dicht neben einander gestellt, durch dazwischen gesteckte

Fig. 24.

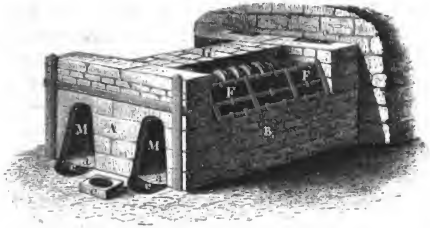
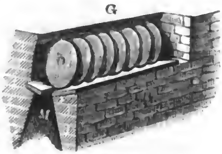


Fig. 25.



Eisenstücke an der gegenseitigen Berührung gehindert und Raum lassend für die dazwischen zu schüttenden Kohlen. Mittelst schräg angelegter Eisenbleche (Saigerbleche) *FF*, Fig. 24, hält man diese Kohlen zusammen. Man bringt nun Holz in die Saigergasse *M M*, entzündet dies und dadurch die Kohlen. Das durch die Erhitzung flüssig gewordene silberhaltige Blei tröpfelt durch die Spalte, welche die beiden schrägen Eisenplatten der Saigerbänke zwischen sich lassen, in die Saigergasse, deren mit Eisenplatten oder Steinplatten belegter Boden *a a* nach vorn zu abschüssig und in der Mitte rinnenförmig vertieft ist. Das flüssige Blei fliesst in die Bleigruben *c c*, Fig. 24, aus denen es von Zeit zu Zeit in die Vertiefung *e* geschöpft wird, worin es zu Broden erstarrt. Aus diesem silberhaltigen Blei wird durch die Operation des Abtreibens das Silber gewonnen (siehe Blei).

Die rückständigen Kupferscheiben (Kienstöcke) enthalten noch sehr viel Blei; durch ein zweites Absaigern bei Luftzutritt in Oefen, welche den Backöfen gleichen, Fig. 26, 27 und 28, entfernt man dies Blei theils

Fig. 26.

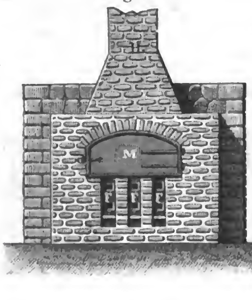
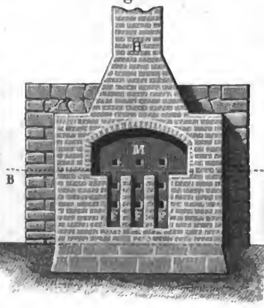


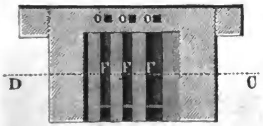
Fig. 27.



im metallischen Zustande, theils zu Glätte oxydirt, die man beide dann

bei dem Frischen des verblasenen Schwarzkupfers verwendet. Die hier bleibenden sehr verbogenen Kupferscheiben (die Darrlinge) werden, wie oben angegeben, gahr gemacht.

Fig. 28.

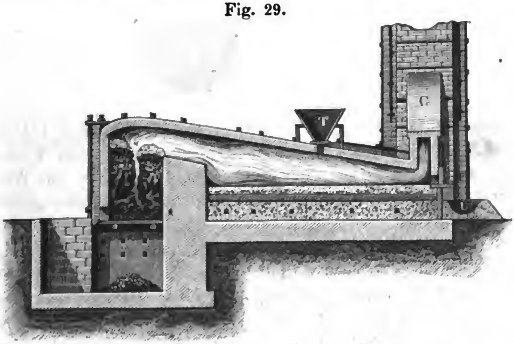


Wegen des grossen Verlustes, den der Saigerprocess mit sich führt, entzieht man in neuerer Zeit den silberhaltigen Producten des Kupferschmelzprocesses (dem Steine) das Silber durch Amalgamation (siehe Silber).

England fabricirt mehr als die Hälfte von allem Kupfer, das in den Handel kommt. England besitzt selbst ausgezeichnete Kupferminen, aber die grossartigen englischen Kupferwerke verschmelzen auch die Erze Chilis, Perus, Australiens u. s. w. Im Wesentlichen stimmt der englische Kupferhüttenprocess mit dem eben beschriebenen deutschen überein, das heisst, man gewinnt aus den gerösteten Erzen: Stein, Schwarzkupfer und Kupfer, nur werden alle Operationen, vom Erzrösten an bis zum Hammergahrmachen, in Flammenöfen ausgeführt, in denen man, je nach der Höhe der Schicht Brennmaterial, welche man auf den Rost der Feuerung bringt, und je nachdem man Luft in den Ofen treten lässt oder nicht, bald oxydirend, bald desoxydirend schmelzen kann. Die Verschiedenartigkeit der Erze, welche zur Verhüttung kommen, macht es möglich, die oxydischen Erze bei den Processen als oxydirende (entschwefelnde) Zusätze zu benutzen.

Nachdem die kiesigen Erze auf der Sohle eines sehr grossen Flammenofens, unter häufigem Umharken durch ein oxydirendes Feuer geröstet worden sind, kommen sie, zum Schmelzen, unter Zusatz von Schlacken und oxydischen Erzen, in einen ähnlichen, nur kleineren Flammenofen, dessen Einrichtung aus Fig. 29, 30 und 31 sich ergiebt. Durch Wechsel-

Fig. 29.



wirkung der Oxyde und Sulfurete entweicht schweflige Säure, das Kupfer

tritt an den Schwefel, damit den Stein bildend, das Eisen geht oxydirt in die Schlacke. Wenn die Reaction beendet ist, wird die zähe Schlacke

Fig. 30.

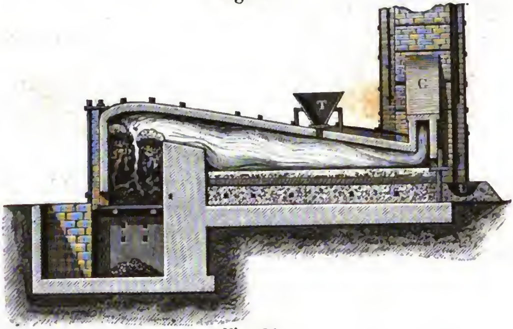
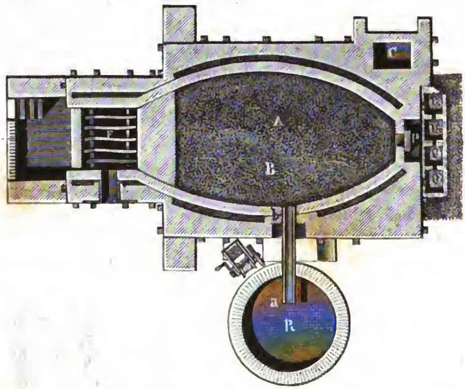


Fig. 31.



mittelst einer Harke, durch die Thür *p*, in die Vertiefungen *UU* gezogen, und dann der Stein, welcher sich in der muldenförmigen Vertiefung *B* des Ofens angesammelt hat, durch die Rinne *a b* in den mit Wasser gefüllten Behälter *R*, Fig. 31, in einem dünnen Strahle fliessen gelassen, um ihn zu granuliren.

Der erhaltene Stein wird einer neuen und zwar vollständigen Röstung im Flammenofen unterworfen, und dann unter Zusatz von reicher Schlacke, Kupferhammerschlag und oxydischen Erzen wieder geschmolzen. Die Reaction beschränkt sich hier vorzüglich auf die Umsetzung des Kupferoxyds und Schwefeleisens zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul, von denen das erstere in den nun reicheren Stein, das letztere in die

Schlacke geht. Nachdem die Reaction beendet, lässt man zuerst den Stein in Furchen oder kleine Gräben fliessen, dann wird auch die sehr flüssige Schlacke abgelassen, von der man den kupferreichen Antheil mit oxydischen Erzen besonders zu Stein verschmilzt.

Der gewonnene kupferreiche Stein wird nun einem sehr langsamen oxydirenden Einschmelzen unterworfen, ähnlich dem Einschmelzen des Roheisens bei dem Frischprocesse. Man bringt die Stücke des zerschlagenen Steins mit schwefelfreien, an Kupferoxyd sehr reichen Erzen auf den Heerd eines Flammenofens und regulirt das Feuer so, dass der Stein tropfenweis abschmilzt. Nach dem Einschmelzen, was ohngefähr 4 Stunden dauert, erhält man die geschmolzene Masse etwa noch 20 Stunden im Ofen. Der Ueberrest von Schwefel, Antimon, Arsen geht oxydirt weg, der Ueberrest der leichter oxydirbaren Metalle, namentlich des Eisens, Nickels, geht in die Schlacke. Es resultirt Rohkupfer, reiner als das Schwarzkupfer vom deutschen Hüttenprocesse, man lässt es, nachdem die Schlacke (das Gekrätz) abgezogen ist, in Vertiefungen in Sand fliessen, wo es zu dünnen Broden erstarrt. Die Schlacke ist reich an Kupferoxydul, sie wird als Zusatz bei dem Steinschmelzen benutzt.

Das Raffiniren, Gahrmachen, des Kupfers geschieht ohne weiteren Zusatz ebenfalls in einem Flammenofen. Nach 24 Stunden ist das Kupfer völlig von Schwefel und fremden Metallen frei; das Gekrätz wird dann abgezogen. Es folgt nun schliesslich in demselben Ofen sofort das Hammergahrmachen, indem man auf das schmelzende Metall einige Schaufeln Holzkohlen klein wirft, und dasselbe mit Stangen aus grünem Birkenholze umrührt (*poling*), bis dasselbe die erforderliche Hämmerbarkeit angenommen hat. Durch fast unausgesetztes Probenehmen muss dieser Punkt genau ermittelt werden, und ist er erreicht, muss das Kupfer sogleich ausgeschöpft werden, weil es sonst, durch Aufnahme von Kohlenstoff, die Hämmerbarkeit wieder verliert (*overpoling*).

Es ist mehrmals erwähnt worden, dass sich in Kupferminen, welche kiesige Erze enthalten, durch Oxydation Schwefelsäure-Salze von Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd bilden, welche sich in dem Grubenwasser lösen. Wird aus diesen Cämentwässern, so wie aus den durch Auslaugen der gerösteten Erze erhaltenen Wässern nicht durch Abdampfen Kupfervitriol dargestellt, so bringt man dieselben, zweckmässig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, in grosse Behälter, in welche altes Eisen gegeben ist, um daraus das Kupfer zu fällen. Das so ausgeschiedene Cämentkupfer wird dann einem Reinigungsschmelzen (Raffination) unterworfen, wie das Rohkupfer oder Schwarzkupfer.

Die folgenden Analysen von Kupfersorten mögen hier noch eine Stelle finden:

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer . .	99,56	99,84	99,60	98,73
Eisen . . .	0,10	0,05	0,02	0,07

I. Gediegenes Kupfer aus Brasilien, nach Marchand und Scheerer, enthielt noch 0,3 Silber und 0,08 Gold. II. Cämentkupfer von Stadt Berge, nach Bromeis, enthielt noch 0,06 Calcium. III. Norwegisches Bleckkupfer, nach Genth, enthielt noch 0,09 Aluminium und 0,27 Zinn. IV. Japanisches Kupfer*), nach Genth, enthielt noch 0,74 Blei, 0,06 Silber, 0,26 Calcium, Magnesium und Kalium, Spuren von Nickel und Arsen.

Die Verwendungen des Kupfers sind bekannt, es wird auf die manchfachste Weise für sich verarbeitet und geht in höchst wichtige Legirungen ein (siehe diese). Je dünner das Kupfer ausgewalzt werden soll, desto reiner muss es sein, da schon sehr geringe Mengen von fremden Metallen, so von Eisen, Zink, Blei, Wismuth, Arsen, die Hämmerbarkeit beeinträchtigen. Für die Fabrikation der Zündhütchenkapseln und der Lyoner Goldtressen z. B. kann nur das allerreinste Kupfer gebraucht werden, als welches besonders das russische zu nennen ist.

Legirungen des Kupfers.

Es ist mehrfach erwähnt worden, dass man reines Kupfer zu Gusswaaren nicht verwendet, weil das gegossene Kupfer voller Höhlungen ist (Seite 182). Durch Legiren mit verschiedenen anderen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, verliert das Kupfer diese, seiner Giessbarkeit nachtheilige Eigenschaft, und da diese Legirungen eine grössere Härte haben, sich weniger leicht oxydiren, zum Theil auch eine schönere Farbe als das Kupfer besitzen und klingend sind, so werden dieselben äusserst häufig benutzt. Die mehr oder weniger dunkel goldgelben und rothgelben Legirungen, welche unter den Namen gelbes oder gewöhnliches Messing, rothes Messing oder Rothmessing (Rothguss, Similor, Tomback) vorkommen, das Rauschgold, das unächte Blattgold, das helle Bronzepulver u. s. w., bestehen im Wesentlichen aus Kupfer und Zink. Das Kanonenmetall, das Glockenmetall, das Spiegelmetall und die Bronze der Alten sind Legirungen von Kupfer und Zinn; die neueren Bronzen enthalten Kupfer, Zink und Zinn. Die Legirung mit Zink und Nickel stellt das bekannte Neusilber oder Argentan dar.

*) Das Kupfer, welches nach Ostindien ausgeführt werden soll, wird in England in kleine Zaine von 6 Zoll Länge gegossen, welche ½ Pfd. wiegen; es wird gleich nach dem Erstarren in kaltem Wasser abgelöscht, wodurch die Zaine eine schön rothe Oberfläche von Kupferoxydul erhalten; man nennt solches Kupfer Japanisches (Schubarth, Handb. der technischen Chemie).

Ueber die Legirungen des Kupfers mit Zink, welche die verschiedenen Arten Messing liefern, hat Karsten interessante Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass die hellgelbe Legirung, das gewöhnliche Messing, im Allgemeinen aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink besteht (Zn_2Cu_5); die rothgelbe Legirung, das Rothmessing (Tomback) aber auf 84,5 Kupfer 15,5 Zink enthält ($ZnCu_5$). Beide Legirungen sind sehr dehnbar. Die dunklere Farbe der letzteren Legirung ist, wie man sieht, durch den grösseren Gehalt an Kupfer bedingt, aber dies gilt nicht für alle Verhältnisse des Kupfers zum Zink, da in dem Falle, wo die Menge des Zinks grösser genommen wird, als wie zu gelbem Messing, die Legirung wieder mehr roth, aber dabei so spröde wird, dass sie nicht verarbeitet werden kann. Nach Karsten ist die Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Zink weit mehr roth, als die Legirung aus 4 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zink.

Hiermit stimmen im Wesentlichen auch die Versuche von Mallet überein (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 85, Seite 378), deren Resultate im Auszuge in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Kupfer	Zink	Aequivalente		Farbe derselben	Bruch	Bemerkungen
		Kupfer	Zink			
90,7	9,3	10	1	röthlichgelb	grobkrystallinisch	Einige bei hoher Temperatur hämmerbar.
89,8	10,2	9	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
88,6	11,4	8	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
87,3	12,7	7	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
85,4	14,6	6	1	gelblichroth	feinfaserig	
83,0	17,0	5	1	gelblichroth	feinkrystallinisch	Prinzmetall.
79,6	20,4	4	1	gelblichroth	feinkrystallinisch	Gewalztes Messingblech.
74,6	25,4	3	1	blassgelb	feinkrystallinisch	Engl. Messing.
66,2	33,8	2	1	hochgelb	feinkrystallinisch	Deutsches Messing.
49,5	50,5	1	1	hochgelb	grobkrystallinisch	Deutsch Mesg. für Uhrmacher.
32,8	67,2	1	2	dunkelgelb	grobkrystallinisch	Sehr spröde.
31,5	68,5	8	17	silberweiss	muschlig	
30,4	69,6	8	18	silberweiss	glasig muschlig	
29,1	70,9	8	19	silbergrau	muschlig	

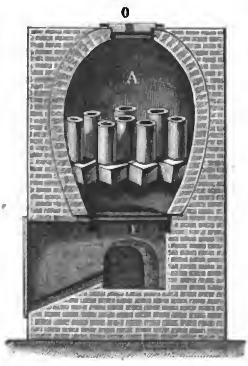
Mit der Steigerung des Zinkgehalts vergrösseren sich im Allgemeinen die Härte und die Schmelzbarkeit, während damit das specifische Gewicht und die Hämmerbarkeit sich vermindern. Deshalb kann man Messing zum Löthen von Kupfer verwenden.

Von Guettier sind ebenfalls Untersuchungen über die Beschaffenheit der Legirungen von Kupfer und Zink angestellt worden (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 114, S. 203), deren Resultate im Auszuge hier folgen.

Kupfer	Zink	Farbe, polirt	Bruch	Bemerkungen.
90	10	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern, leicht zu brechen
88	12	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
86	14	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
84	16	röthlichgelb	feinkörnig	gut zu hämmern
80	20	dunkelgelb	grobkörniger	sehr hämmerbar
75	25	gelb	dichtkörnig	sehr hämmerbar
65	35	hellgrüngelb	blättrig krystallin.	sehr hämmerbar

Ueber das schmiedbare Messing, welches zuerst aus England zu uns kam, liegen zahlreiche Versuche vor. Eine englische Probe enthielt 65 Kupfer und 35 Zink. Macht in Hannover erhielt eine Legirung, welche das englische Fabrikat noch an Schmiedbarkeit übertraf, aus 60 Kupfer und 40 Zink. Elsner fand in dem englischen *Yellow metal* 60,16 Kupfer, 39,71 Zink, was nahezu der Verbindung $Zn_2 Cu_3$ entspricht. Ein aus 3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink zusammengeschmolzener Stab liess sich zu einem Schlüssel ausschmieden. Die Legirung stand, der Farbe nach, zwischen Tomback und Messing, hatte starken Glanz, feines dichtes Gefüge und bei 10°C. des specif. Gew. 8,44 (berechnet 8,08). Eisengehalt und Bleigehalt sollen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Schmiedbarkeit des Messings haben.

Fig. 32.



In früherer Zeit wurde das Messing ausschliesslich durch Schmelzen von Kupfer mit Galmey und Kohle dargestellt, wobei die Kohle aus dem Galmey das Zink reducirte. Jetzt bereitet man das Messing meistens durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in Tiegeln, welche zu mehreren in einem Oefen stehen, von dem Fig. 32 eine Ansicht giebt. Man schmilzt zuerst Abfälle von Messing ein und setzt dann nach und nach Zink und Kupfer zu. Das Zink wird in zerschlagenen Platten, das Kupfer als zerbrochenes Rosettenkupfer oder granulirt angewandt. Zur Darstellung von Stückmessing wird das geschmolzene Metall in mit Lehm ausgeschlagene, angewärmte Gruben gegossen, zur Darstellung von Ta-

felmessing zwischen Granitplatten, welche einen dünnen Ueberzug von Thon erhalten haben und welche durch dazwischen gelegte eiserne Schienen in der gewünschten Entfernung von einander gehalten werden (siehe Schubarth, Handbuch der technischen Chemie, bei Messing).

Sehr gewöhnlich finden sich in dem Messing geringe Mengen von Blei, welche theils in dem angewandten Kupfer enthalten waren, theils absichtlich zugesetzt wurden. Für Gegenstände, welche abgedreht werden, ist nämlich ein bleihaltiges Messing sehr geeignet, weil das Blei das Messing kurz macht. Solches Messing lässt sich auch besser feilen, da es die Feilen nicht verschmiert. Ein halb Procent Blei reicht dazu aus, aber das bleihaltige Messing kann nicht ausgehämmert und ausgewalzt werden.

Das Rauschgold (Knittergold) ist dünn ausgeschlagenes Messing Zu den unächten (Lyoner) Goldtressen setzt man glühende Kupferstangen den Dämpfen von Zink aus, indem man sie in einer eisernen oder irdenen Röhre mit Zink erhitzt, wodurch sie sich oberflächlich in Messing verwandeln, und zieht sie dann zu Draht aus. Man kann auch Kupfer dadurch oberflächlich in Messing verwandeln, dass man es mit verdünnter Salzsäure und einem Zusatz von Weinstein und Zinkamalgam siedet (Schubarth a. a. O.).

Die folgenden Analysen von Messing mögen hier eine Stelle finden:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer	71,36	70,1	70,16	70,29	65,8
Zink	28,15	29,9	27,45	29,26	31,8
Zinn	—	—	0,79	0,17	0,15
Blei	—	—	0,20	0,28	2,15
	99,51	100,0	98,60	100,00	100,00.

1. Messing von Neustadt-Eberswalde (Kudernatsch). 2. Sehr hämmerbares Messing. 3. Messing von Hegersmühl. 4. Englisches Messing (Lavater). 5. Messing von Stolberg (Chandel).

Dem Messing ähnliche Legirungen werden unter sehr verschiedenen Namen zu den manchfaltigsten Gegenständen verarbeitet:

Platine, weisse Legirung zu Knöpfen: 43 Kupfer, 57 Zink, oder 32 gelbes Messing, 3 Zink, 1 Zinn, oder 32 gelbes Messing, 4 Zink, 2 Zinn.

Bathmetall: 55 Kupfer, 45 Messing; Prinzmetall: 2 bis 3 Kupfer, 1 Zink.

Blassgelbe Legirung zu galvanischer Versilberung: 76,2 Rosettenkupfer in Tiegel geschmolzen, dazu 9,5 Messing und dann 14,3 Zink, oder: 32 Kupfer, 4 Messing, 6 Zink; vor dem Ausgiessen wirft man etwas Salpeter auf den Fluss.

Mosaisches Gold: 100 Kupfer, 52 bis 55 Zink.

Das rothe Messing (Rothguss, Tomback, Similor u. s. w.) wird vorzüglich zu Gegenständen verarbeitet, welche vergoldet werden sollen.

Zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagen, bildet es das unächte Blattgold, woraus sich schon die bedeutende Dehnbarkeit desselben erkennen lässt. Man wendet es auch zu Zapfenlagern, Büchsen und anderen Theilen von Maschinen an, indem es dichter und beständiger als Messing ist. Die folgenden Angaben über die Zusammensetzung desselben mögen eine Stelle finden.

Käuflicher Tomback: 84,5 Kupfer, 15,5 Zink (Karsten).

Mannheimer Gold: 7 Kupfer, 3 Messing, $1^1/_2$ Zinn, oder: 70 Kupfer, 30 Messing, 0,6 Zinn (siehe auch unten).

Pinchbeck: 2 Kupfer, 1 Messing.

Die neuere Bronze zu Statuen ist eine Legirung von Kupfer mit Zink und Zinn, auch wohl mit Zusatz von Blei, in wechselnden Verhältnissen aber fast stets noch mehr Kupfer enthaltend als der Rothguss. Die Anforderungen, welche man an eine gute Bronze macht, sind: sie soll so dünnflüssig sein, dass sie in die feinsten Vertiefungen der Form eingeht und ein feines Korn haben; sie soll bei der erforderlichen Härte auch noch die nöthige Zähigkeit besitzen, sich gut feilen und ciseliren lassen; sie soll die dem Zwecke entsprechende Farbe haben, meistens ein röthliches Gelb, und sie soll endlich für die Annahme einer schönen grünen Patina durch Aetzen (siehe unten) hinlänglich empfänglich sein.

Nach Versuchen von C. Hoffmann ergeben sich als äusserste Grenzpunkte für brauchbare Statuen-Bronze die nachstehenden Legirungen:

1. Die am stärksten rothgelb gefärbte, kupferreichste, also theuerste Legirung: 84,42 Kupfer, 11,28 Zink, 4,3 Zinn. Specif. Gew. 8,737.
2. Die am meisten hellgelb, fast goldgelb gefärbte Legirung, zugleich die kupferärmste und wohlfeilste: 65,95 Kupfer, 31,56 Zink, 2,49 Zinn. Specif. Gew. 8,467.

Sämmtliche zwischen diesen Legirungen liegende Legirungen, von 65,95 bis 84,4 Proc. Kupfergehalt, 31,5 bis 11,3 Proc. Zinkgehalt und 2,5 bis 4,3 Proc. Zinngehalt, sind als Statuen-Bronze zu gebrauchen, aber die, deren Kupfergehalt unter 81 Proc., deren Zinngehalt unter 3,5 Proc. sinkt und deren Zinkgehalt auf 17 Proc. steigt, eignen sich nur für zu vergoldende Bildgüsse, da ihre Farbe sehr wenig röthlich oder aber rein gelb ist.

Guettier (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 114, S. 281 u. f.) empfiehlt die folgenden Legirungen:

Kupfer	Zink	Zinn	Farbe	Bemerkungen
84	11	5	orangeroth	sehr schön, sehr schöne Patina annehmend
83	12	5	orangeroth	
81	15	4	orangegelb	
78	18	4	orangegelb	weit härter als die vorigen
73	23	4	heller	
70	27	3	hellgelb	
65	32	3	hellgelb	

Die folgenden Analysen verschiedener Bronzen mögen angeführt werden; alle ergeben einen Gehalt von Blei.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer	91,40	89,62	82,45	83	75	82	64,5	89,16	84,2
Zink	5,53	4,20	10,30	14	20	18	32,5	0,49	11,5
Zinn	1,70	5,70	4,10	2	3	2,5	0,25	10,24	3,55
Blei	1,37	0,48	3,15	1	2	0,25	2,76	0,10	0,75
	100,00	100,00	100,00	100	100	102,75	100,00	100,00	100,00

1. Bronze der Reiterstatue Louis XIV, von Keller 1699 gegossen, Gewicht 53263 franz. Pfd. (d'Arcet), durch grossen Gehalt an Kupfer ausgezeichnet. 2. Statue Henri IV (d'Arcet). 3. Reiterstatue Louis XV, von Gor, 60000 Pfd. schwer (d'Arcet). 4. Bronze der Minerva-Statue in Paris. 5. Bronze der Napoleons-Statue, sehr gelb. 6. und 7. französische Bronze für Gegenstände, welche vergoldet werden sollen (d'Arcet), auch 82 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn, 1,5 Blei, oder 78 Kupfer, 18 Zink, 2 Zinn, 2 Blei. 8. Bronze der Vendâme-Säule, fast reine Kupfer-Zinnlegirung. 9. Lessing-Statue in Braunschweig, von Howald gegossen (der Bleigehalt ist zufällig und rührt von beigemengtem Zinnloth her).

Mit der Zeit bildet sich auf der Oberfläche der bronzenen Statuen ein grüner Ueberzug (*Aerugo nobilis*, *antike Patina*) von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, welcher das Metall vor weiterer Zerstörung schützt. Man erzeugt jetzt meistens diesen grünen Ueberzug schneller künstlich, indem man die Oberfläche der Bronze mit einer Auflösung von Salzen und Säuren bestreicht, durch deren Einwirkung die Oxydation des Kupfers befördert wird. Eine Auflösung von 4 $^1/_2$ Thln. Salmiak und 1 Thl. Sauerkleesalz in 94$^1/_2$ Thln. destillirtem Essig entspricht dem Zwecke sehr gut; auch Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Salmiak und Wasser und andere ähnliche Lösungen wendet man an, z. B. eine Lösung von 1 Thl. Salmiak, 3 Thln. gepulverten Weinsteins, 3 Thln. Kochsalz in 12 Thln. heissen Wassers, vermischt mit 8 Thln. einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd. Mit dieser Lösung werden die frischen

Gussgegenstände einige Mal überstrichen. Ein grösserer Zusatz von Kochsalz giebt eine mehr gelbliche, eine Verminderung des Kochsalzes eine mehr ins Bläuliche übergehende Patina.

Der natürlichen Patina ganz ähnlich wird die künstliche, wenn man die gut gereinigte Bronze in eine Mischung von Essig und Wasser eintaucht und sie dann mehrere Wochen lang einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäuregas aussetzt (Elsner, Berliner Gewerbeblatt, Bd. 12, Seite 78).

Eine schöne chromgrün-braune Patina lässt sich, nach Hoffmann, auf folgende Weise erhalten. Man betupft die Bronze mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, der etwas Kochsalz zugesetzt ist, bürstet sie dann ab, betupft sie hierauf mit der oben erwähnten Lösung aus 1 Thln. Kleesalz, $4^1/_2$ Thl. Salmiak und $94^1/_2$ Thln. Essig, bürstet wieder und wiederholt diese Operation öfters. Nach acht Tagen ist der Gegenstand mit der grünlich braunen Patina bedeckt und in den Vertiefungen sitzt eine blaugrüne Patina völlig fest.

Ueber die Legirungen aus Kupfer und Zinn hat Mallet eben so wie über die Kupfer-Zink-Legirungen Versuche angestellt, deren Resultate sich in Dingler's Polyt. Journal, Bd. 85, Seite 378 in einer Tabelle zusammengestellt finden. Das Folgende ist ein Auszug aus derselben.

Kupfer	Zinn	Aequivalente Kupfer	Aequivalente Zinn	Farbe	Bruch	Bemerkungen
84,3	15,7	10	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	Kanonenmetall
82,8	17,2	9	1	röthlichgelb	feinkrystallinisch	
81,1	18,9	8	1	gelblichroth	feinkrystallinisch	Kanonenmetall und Bronze
80,0	20,0	7	1	gelblichroth	glasig muschlig	zu Zapfen lagern
76,3	23,7	6	1	bläulichroth	glasig	spröde
72,8	27,2	5	1	bläulichroth	muschlig	
68,2	31,8	4	1	aschgrau	muschlig	bröckelnd
61,7	38,3	3	1	dunkelgrau	tafelartig krystall.	
51,7	48,3	2	1	graulichweiss	glasig muschlig	spröde
34,9	65,1	1	1	weisser	tafelartig krystall.	kleine Glocken spröde
21,1	78,9	1	2	noch weisser	glasig krystall.	desgl.
15,2	84,8	1	3		glasig krystall.	Spiegelmetall
11,8	88,2	1	4		glasig krystall.	desgl., zähe
9,7	90,3	1	5		erdig	desgl., weich und zähe

Die Cohäsion ist bei den kupferreichsten Legirungen am grössten; sie nimmt allmälig ab, bis sie bei den Legirungen von 68 und 61 Proc. Kupfergehalt fast 0 ist; von hier ab erhöht sie sich allmälig wieder ein wenig. Die Härte ist bei der Legirung von 72 Proc. Kupfergehalt am grössten; sie nimmt von da ab mit dem Steigen des Kupfergehalts sowohl als des Zinngehalts; die Schmelzbarkeit vermindert sich mit dem Kupfergehalte.

Auch Guettier hat über denselben Gegenstand Untersuchungen angestellt (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 114, S. 199). Das Folgende ist ein Auszug aus seinen Mittheilungen.

Kupfer	Zinn	Farbe, polirt	Bruch	Bemerkungen
99	1	blassroth	körnig	weich, zähe
95	5	röthlichgelb	feinkörnig	weniger weich
90	10	—	körnig hakig	gut zu feilen, nervig
80	20	blassgoldgelb	etwas hakig	härter als vorige
75	25	blassgelbweiss	glatt	härter, noch zu feilen
65	35	grauweiss	minder glatt	bricht leicht, sehr schwer zu feilen
50	50	—	—	bricht leicht
40	60	mattweiss	—	besser zu feilen und zu poliren
30	70	—	etwas blättrig	wie vorher
20	80	wie vorher	wie vorher	wie vorher
10	90	weiss	körnig	leicht zu feilen

Die Legirungen mit vorherrschendem Kupfer, bis ohngefähr 85 Proc. Kupfer, sind nervig, zähe, etwas hämmerbar, von schöner Politur und sehr brauchbar zu Gegenständen des Maschinenbaus. Bei einem Gehalte von 15 Proc. Zinn wird die Legirung härter, trockner, spröde, ist minder gut zu feilen, bis zu dem Gehalte von 25 Proc. Zinn. Die Legirung 65 Kupfer, 35 Zinn ist sehr spröde, mit einem Bruch ähnlich dem des weissen Gusseisens, und wird von der Feile kaum angegriffen. Diese Sprödigkeit und Härte erhalten sich bis zu dem Verhältnisse von 50 : 50. Die nachfolgenden Legirungen lassen sich wieder feilen, die zinnreichere werden sogar wieder etwas zäher, weicher und können als weisse Metalle, so für Maschinentheile, welche starke Reibung zu ertragen haben, benutzt werden (vergleiche auch Rieffel, Pharm. Centralbl., 1853, S. 701 und 1849, S. 154).

Die Bronze der Alten bestand nur aus Kupfer und Zinn und enthielt von den beiden Metallen sehr wechselnde Mengen, indem der Kupfergehalt zwischen 75 bis 90 und einige Procent gefunden worden ist. Die folgenden Analysen mögen eine Stelle finden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer	92,00	88	80,27	73,0	85	77,77	74,9
Zinn	6,70	12	19,66	26,74	14	19,61	25,1
	98,70	100	99,93	99,74	99	97,38	100,0

1. Celtische Waffe (Fresenius), ausserdem Blei 0,69, Eisen 0,29, Nickel 0,31. 2. Bronze von celtischen Gefässen und Waffen (Clarke). Pearson fand in celtischen Hellebarden, Aexten u. s. w. 10 bis 14 Proc. Zinn. 3. Gegossener Sarg vom Altai an der chinesischen Grenze. 4. Ein anderer Sarg (Göbel). 5. Aegyptischer Dolch (Vauquelin), ausserdem 1 Eisen. 6. Gallisch-römisches Beil (Girardin), ausserdem Blei 1,18, Zink 1,44. 7. Ein anderes Beil (Girardin). Siehe auch Donovan und Salvetat im Jahresbericht von Liebig, 1851, S. 638. Girardin, Journ für prakt. Chem., Bd. 60, S. 91. Hawranek, ebendaselbst, Bd. 69, S. 444. Moëssard, ebendaselbst, Bd. 37, S. 255.

Bemerkenswerth ist, dass, nach Göbel, alle Bronzen, namentlich auch Bronzemünzen, welche von den Griechen und deren Colonien in Italien, Aegypten, China u. s. w. abstammen, aus Kupfer und Zinn, oder Kupfer, Zinn und Blei bestehen, niemals aber Zink enthalten, während in den römischen Legirungen sehr oft Zink vorkommt, entweder neben Kupfer, Zinn und Blei oder bloss neben Kupfer und Zinn oder endlich mit Kupfer allein. (Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit, Erlangen 1842.)

Die folgenden Analysen griechischer Münzen, in Erdmann's und Marchand's Laboratorium angestellt (Journ. für prakt. Chem., Bd. 40, S. 371), bestätigen den Schluss Göbel's:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer	88,5	76,4	83,6	87,9	96,0	86,8	87,9	88
Zinn	10,0	7,0	10,9	11,5	3,2	10,3	11,6	9,6
Blei	1,5	16,6	5,5	—	0,8	2,3	—	—
	100,0	100,0	100,0	99,4	100,0	99,4	99,5	97,6

1. Alt-attische Münze (A. Mitscherlich). 2. Atheniensische Münze aus der römischen Zeit (Mitscherlich und E. Schmid). 3. Atheniens. Münze (R Wagner). 4. Münze eines macedonischen Königs (O. Monse). 5. Münze Alexanders des Grossen, enthielt eine Spur Gold (E. Schmid). 6. Desgleichen. 7. Attische Münze, enthielt noch 0,27 Eisen (Ulich). 8. Desgleichen, enthielt noch 1,2 Eisen (Heldt).

Eine sehr ausführliche Arbeit über die verschiedenen Münzen und Waffen des Alterthums ist von Phillip's erschienen (Annal. der Chem. und Pharm., Bd. 81, S. 206; Pharmac. Centralbl., 1852, S. 101 und 115). Nach derselben bestehen die älteren Münzen aus Kupfer und Zinn und

bisweilen Blei. Das Blei tritt in den Münzen vorchristlicher Zeit in erheblicher Menge auf. Das Zink erscheint ganz kurz vor der christlichen Zeitrechnung als Bestandtheil und verschwindet beinahe gänzlich wieder zur Zeit der 30 Tyrannen, wo einige Procent Silber seine Stelle einnehmen. Geringe Mengen von Eisen kommen fast in allen vor, sind aber wohl nur zufällig. Die Waffen bestehen meist aus Kupfer und Zinn in dem Verhältniss von 10 : 1, mit einem Bleizusatz, wahrscheinlich um die Sprödigkeit zu benehmen. Eine Waffe fand er aus Kupfer bestehend. Die folgenden Analysen mögen angeführt werden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer	69,7	94,1	86,8	90,3	85,1	88,3	84,2	74,2	68,7
Zinn	7,2	5,5	13,0	9,4	11,1	10,0	15,6	8,5	4,8
Blei	21,8	—	—	—	2,8	0,6	—	16,1	25,4
Eisen	0,5	0,4	—	—	0,4	0,3	—	0,2	0,1
	99,2	100,0	99,8	99,7	99,4	99,2	99,8	99,0	99,0

1. Römisches As, eisengrau, 500 v. Chr. 2. Quadrans, 500 v. Chr. 3. Alexander der Grosse, 335 v. Chr. 4 Philipp III von Macedonien, 323 v. Chr. 5. Philipp V, 300 v. Chr. 6. Atheniens. Münze. 7. Aegypt. Münze, Ptolomäus IX, 70 v. Chr. 8. Pompejus, 53 v. Chr. 9. Familie der Atilier, 45 v. Chr.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupfer	82,3	81,0	83,0	85,7	79,1
Zinn	—	1,0	—	1,1	4,9
Blei	—	—	—	1,7	9,2
Zink	17,3	17.8	15,8	10,8	6,3
Eisen	0,4	—	0,5	0,7	0,2
	100,0	99,8	99,3	100,0	99,7

1. Familie der Cassier, 20 v. Chr., gelb. 2. Nero, 60 nach Chr., hellgelb. 3. Titus, 79 n. Chr., gelb, weich. 4. Hadrian, 120 n. Chr. 5. Faustina d. J. 165 n. Chr., weisslich.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer	95,4	98,5	81,6	86,1	91,5	90,7
Zinn	1,0	0,4	7,4	3,6	—	2,0
Blei	—	—	8,1	4,8	—	2,3
Silber	1,6	0,8	1,8	4,4	5,9	2,2
Eisen	—	0,5	—	—	2,3	0,6
	98,0	100,2	98,9	98,9	99,7	97,8

1. Victorinus sen., 260 n. Chr. 2. Tetrius sen., 267 n. Chr. 3. Claudius gothicus 268 n. Chr. 4. Tacitus, 275 n. Chr. 5. Tacitus. 6. Probus, 275 n. Chr. enthielt 1,4 Zink.

An den verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zinn müssen zwei Eigenschaften besonders hervorgehoben werden, weil sie für deren Verwendung von der grössten Wichtigkeit sind. Die eine ist, dass sie durch Ablöschen in kaltem Wasser, also durch rasche Abkühlung so dehnbar werden — auch wenn sie vorher völlig spröde waren — dass

sie sich mit dem Hammer bearbeiten und prägen lassen und dass sie dann durch Erhitzen und langsames Erkalten die frühere Sprödigkeit wieder erhalten. Die andere ist, dass sich aus ihnen, wenn sie in grösseren Massen erstarren, eine zinnreichere Legirung ausscheidet, woher es kommt, dass sie an verschiedenen Stellen eine verschiedene Zusammensetzung haben.

Die Bronze zu Medaillen ist eine Legirung, welche 5 bis 10 Proc. Zinn enthält, bisweilen noch ärmer an Zinn ist. Ein geringer Zusatz von Zink und Blei schadet nicht. Die schnell eingeschmolzene Legirung wird in Formen gegossen, heiss in Wasser abgelöscht, dann unter das Prägewerk gebracht und unter erneutem Glühen und Ablöschen bis zur gehörigen Tiefe geprägt, hierauf durch Erhitzen hart gemacht und schliesslich bronzirt, indem man sie in eine heisse Auflösung von 2 Salmiak, 1 Kochsalz, 1 Salpeter, 1 Ammoniakflüssigkeit in 96 Essig bringt oder damit bepinselt. Auch dem Kupfer, z. B. den galvanoplastischen Abformungen von Medaillen und Münzen, lässt sich durch diese oder eine ähnliche Mischung bei einiger Handfertigkeit eine schöne Bronzefarbe ertheilen. Man muss die Mischung mit dem Pinsel anhaltend und schnell verreiben, es ist indess leider nicht möglich einen bestimmten Farbenton zu erhalten.

Das Kanonenmetall (Kanonengut, Stückgut, auch schlechthin Metall) muss Härte und Zähigkeit vereinigen. Es dienen dazu Legirungen von Kupfer und Zinn, welche 9 bis 10 Proc. Zinn enthalten. Am allgemeinsten werden 11 Zinn auf 100 Kupfer genommen (9,91 Proc. Zinn), indess hat sich für Geschütze von kleinerem Kaliber die Legirung von 8 bis 9 Zinn auf 100 Kupfer vorzüglicher gezeigt. Jeder Zusatz von Zink, Blei, Eisen hat sich als unzweckmässig erwiesen. Die Farbe des Kanonenmetalls ist gelblich. Beim Erstarren scheidet sich daraus eine weissere, zinnreichere Legirung ab (20 bis 24 Proc. Zinn enthaltend), welche durch vorsichtiges Erhitzen sogar abgesaigert werden kann. Hiernach ist das Metall ein inniges Gemenge von einer sehr harten zinnreichen Legirung und von reinem Kupfer oder einer zinnärmeren Legirung. Jene verleiht dem Geschütze die Härte, diese die Zähigkeit.

Regnault giebt folgende Mittheilung über den Geschützguss zu Toulouse. Fig. 33 und 34 zeigen den Schmelzofen und die Gussvorrichtung. Der Schmelzofen *A* ist ein runder Flammenofen. *F* ist die Feuerung. Als Brennmaterial wird klein gespaltenes Holz angewandt, das man durch die Oeffnung *c* einwirft. Man erhält auf dem Roste eine hohe Schicht des Brennmaterials, damit die durchziehende Luft möglichst vollständig ihres Sauerstoffs beraubt werde, nicht oxydirend wirken kann. Der Zug wird durch die vier Canäle *h e g*, welche, vom Ofen ausgehend, in den Schornstein *C* münden, hervorgebracht. Die Flamme ist dadurch genöthigt sich über das Metall auf der Sohle des Ofens zu verbreiten. Neben dem Ofen befinden sich die Dammgruben *M M'*, deren Wände zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit Cäment bekleidet sind. In die Gruben

werden die Formen gebracht und diese dadurch, dass man Erde um sie stampft, in unveränderlicher Lage erhalten (*M*). Die Formen bestehen

Fig. 33.

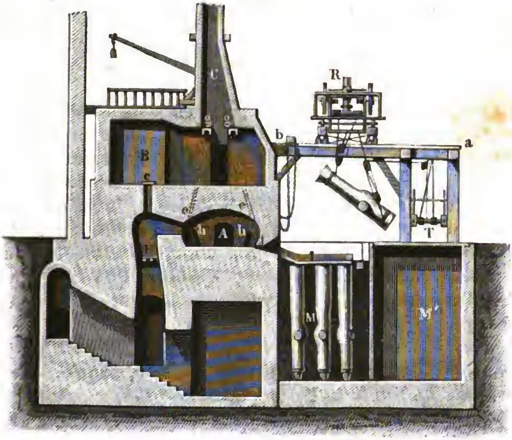
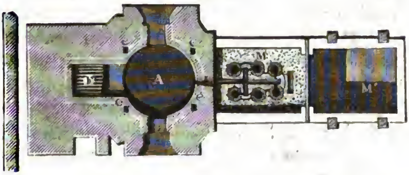


Fig. 34.



aus einem innigen Gemenge von Thon, Kuhhaaren und trocknem Pferdemist. Sie werden über einem Relief-Modelle geformt, das man im Inneren zerstört, nachdem die Form fertig und durch eine Eisenarmatur befestigt ist. Ueber der Mündung des Geschützes verlängert sich die Form beträchtlich (der verlorene Kopf). Die Formen werden bei hoher Temperatur gebrannt, um sie auf das Vollständigste auszutrocknen, dann kommen sie in die Dammgruben, die Traube nach unten. Zwischen der Abstichöffnung *i* und den Formen bildet man Canäle, welche das geschmolzene Metall in jede Form leiten. Ueber den Dammgruben befindet sich eine Eisenbahn *b a*, auf welcher der Wagen *R* läuft, der eine Winde trägt, um die Formen nach dem Gusse aus den Gruben zu winden und sie zu transportiren.

Man hat oft versucht, die Masse, aus welcher man die Formen bildet, durch Formsand zu ersetzen, wie man ihn beim Giessen von Gusseisen

und anderen Metallen benutzt, aber immer schlechte Resultate erhalten. Der Sand ist zu dicht, die Gase entweichen nicht durch denselben. Da nun unmittelbar nach dem Einflusse der Bronze, das Metall Gasblasen entwickelt, so würde der Guss blasig werden, wenn die Gasblasen genöthigt wären im flüssigen Metalle in die Höhe zu steigen, nicht durch die Wände der Form entweichen könnten.

Die Beschickung des Ofens besteht aus alter Bronze, namentlich umzugiessenden Geschützen, aus den verlorenen Köpfen und den Drehspähnen und Bohrspähnen, aus einer gewissen Menge neuer Metalle, Kupfer und Zinn, und aus dem Weissmetalle, einer sehr zinnreichen Legirung, welche in den Formen absaigert. Um die Beschickung zusammenzusetzen, beginnt man mit der Analyse der anzuwendenden Materialien, dann berechnet man hieraus das Verhältniss, in welchem dieselben genommen werden müssen, um eine Legirung zu bilden, welche auf 100 Kupfer 13 oder 14 Zinn enthält. Auf diese Weise erhält man in den Formen nahezu die Legirung von 100 Kupfer und 11 Zinn, indem ein Theil des Zinns im Ofen sich oxydirt, ein anderer Theil in den Formen absaigert.

Die alten Geschütze und die verlorenen Köpfe werden auf die Sohle des Ofens an die Feuerbrücke gebracht, wo die Temperatur am höchsten ist, dann setzt man das Kupfer in Barren, die Bohrspähne und Drehspähne ein. Das Weissmetall und das Zinn werden erst später dem flüssigen Metalle zugegeben. Während der ersten 3 oder 4 Stunden ist das Feuer schwach; die zinnreichen Legirungen fangen dann an zu schmelzen. Nach 6 bis 7 Stunden ist fast alles geschmolzen und die Flamme tritt aus allen Zugöffnungen heraus. Der Giesser rührt dann zum ersten Male mit Stangen aus trocknem Holze um und schiebt alle Theile, welche noch nicht geschmolzen sind, nach der Feuerbrücke hin. Er vervollständigt nunmehr die Beschickung, indem er das Weissmetall und Zinn an verschiedenen Stellen in das Bad giebt. Er rührt dann zum zweiten Male tüchtig durch, um das Metall gleichförmig zu machen, und entfernt die Schlacken von der Oberfläche. Nachdem dann die Thüren des Ofens geschlossen sind, giebt er rasch starke Hitze, um der Legirung die gehörige Flüssigkeit zu ertheilen, rührt und schäumt sie zum dritten Male und öffnet den Abstich. Arbeiter leiten das Metall nach und nach in alle Formen.

Einige Minuten nach dem Gusse zeigt sich eine bemerkenswerthe Erscheinung. Es stellt sich nämlich im oberen Theile der Formen ein Aufsprudeln ein, welches um so länger anhält, je grösser das Gussstück ist und je höher die Temperatur. Ein Theil des Metalls erhebt sich in der Gestalt eines Auswuchses; es ist dies eine zinnreichere Legirung, welche 20 bis 22 Proc. Zinn enthält. Es erfolgt also, wie schon oben angedeutet, während des Erkaltens ein theilweises Absaigern einer leichter schmelzbaren, zinnreichen Legirung. Das fertige Geschütz ist nicht gleichförmig in seiner Zusammensetzung; die Menge des Zinns vermindert sich vom Bodenstück bis zum oberen Theil des verlorenen Kopfes. Der ver-

lorene Kopf hat den Zweck, nicht allein einen beträchtlichen Druck auf die unteren Theile des Metalls auszuüben, sondern auch das nöthige Material für die Verminderung des Metalls durch Zusammenziehung und Absaigerung zu liefern.

Zwölf Stunden nach dem Gusse, entfernt man die Erde von den Formen, um die Abkühlung zu befördern. Nach 48 Stunden hebt man die Formen heraus, zerbricht sie und transportirt die Gussstücke in das Dreh- und Bohrhaus.

Nachdem das Stück aussen abgedreht ist und die Bohrung der Seele bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten ist, wird es einer Untersuchung unterworfen, um zu ermitteln, ob es nicht Fehler zeigt, welche eine Verwerfung nöthig machen. Diese Fehler sind sehr verschiedener Natur und werden mit besonderen Namen belegt; sie entstehen fast alle durch Absaigern von Zinn oder zinnreichen Legirungen. Hat das Stück diese erste Untersuchung bestanden, so fährt man mit dem Drehen und Bohren fort und unterwirft es schliesslich einer neuen Untersuchung und gewissen Proben.

Das Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise) ist eine zinnreiche Legirung, indem sie 20 bis 25 Proc. Zinn enthält. Sie schmilzt leicht, wird sehr dünnflüssig, ist nach dem Erkalten gelblich grauweiss, sehr feinkörnig, hart, spröde und sehr klingend. Ein Zusatz von anderen Metallen ist theils nutzlos, theils schädlich. Selbst das edle Silber macht hiervon keine Ausnahme, und es ist nur Vorurtheil, wenn man meint, der ausgezeichnete Klang dieser oder jener älteren Glocke rühre von einem bedeutenden Gehalte an Silber her. Die Gestalt der Glocken und das Verfahren beim Giessen haben aber entscheidenden Einfluss auf den Klang.

Heyl hat die Zusammensetzung des Glockenguts des Glockenspiels zu Darmstadt untersucht, welches 1670 gegossen ist (Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 62, Seite 85), Girardin, das Glockenmetall zweier Glocken in Rouen aus dem zwölften Jahrhunderte (Journal für prakt. Chem., Bd. 60, S. 92).

	1.	2.	3.	4.
Kupfer	73 94	72,52	76,1	71,0
Zinn	21,67	21,06	22,3	26,0
Blei	1,19	2,14	—	—
Nickel	2,11	2,66	—	—
Eisen	0,17	0,15	1,6	1,2
Arsen	Spur	Spur	Spur	Spur
	99,08	98,53	100,0	98,2

1. Ton mit zweigestrichenem h. 2. Ton mit dreigestrichenem c. Eine Legirung von 89 Kupfer und 20 Zinn hatte durchaus nicht Klangfarbe dieser Glocken (Heyl). 3. und 4. Glocken zu Rouen, 4. enthielt ausserdem 1,8 Zink (Girardin).

Die bekannten chinesichen Gong-Gongs oder Tam-Tams, beckenartig oder kesselartig geformte Instrumente, welche mittelst eines Schlägels, der mit Leder überzogen ist, zum Tönen gebracht werden, bestehen, nach Klapproth, aus 78 Kupfer, 22 Zinn. Sie werden gegossen, dann glühend abgekühlt, hierauf ausgeschlagen und endlich durch Erhitzen und langsames Erkalten wieder gehärtet. Auf ähnliche Weise werden auch die Becken (Ting-nings der Chinesen, Cymbeln) für die Janitscharenmusik angefertigt (siehe Julien, Pharm. Centalbl., 1847, S. 763).

Zu kleinen Uhrglocken und Tischklingeln nimmt man ähnliche Legirungen, die, um sie leichtflüssiger zu machen, meistens mehr Zinn, auch wohl Zink enthalten. 75 Kupfer, 25 Zinn werden empfohlen (siehe ferner unten).

Das Spiegelmetall ist eine an Zinn noch reichere Legirung als das Glockenmetall, enthält nämlich 30 bis 35 Zinn. Ein kleiner Zusatz von Arsen wird gewöhnlich gemacht, jedoch zuviel davon macht, dass die Spiegel leicht anlaufen und blind werden. Edmunds empfiehlt 32 Kupfer, 15 bis 16 Zink, bis 2 Arsen. — Elsner fand einen ausgezeichneten chinesischen Spiegel aus Kupfer, Blei und Antimon bestehend; nach Kampmann und Stengel aus 80,8 Kupfer, 9,5 Blei, 8,5 Antimon. — Der Spiegel des grossen Teleskops von Ross ist aus Kupfer und etwas weniger als die Hälfte Zinn geschmolzen. Die Legirung $Cu_4 S_2$ würde 68,2 Kupfer, 31,7 Zinn verlangen.

Ausgedehnte und manchfaltige Anwendungen erleiden bronzeartige oder ähnliche Legirungen zu Maschinentheilen, wie Achsenlagern, Rädern. In dem Folgenden ist die Zusammensetzung einiger solcher Legirungen neben anderen im Vorhergehenden besprochenen Legirungen mitgetheilt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer	73,6	89,0	86	79	5,5	90,2	89	86,8
Zinn	9,5	2,5	14	8	14,5	3,5	2,4	12,4
Zink	9,0	7,8	—	5	80,0	6,4	9	—
Blei	7,0	—	—	8	—	—	—	—
	99,1	99,3	100	100	100,0	100,1	100,4	99,2

1. Axenlager einer englischen Locomotive, enthielt noch 0,42 Eisen. 2. Lagermetall für die Treibaxen einer belgischen Locomotive; noch 0,8 Eisen. 3. Lagermetall für Locomotiven-Axen aus Seraing. 4. Stephenson's Zapfenlager für Locomotiven 5. Fenton's Antifrictionsmetall zu Zapfenlagern für Maschinen und Dampfwagen (sehr empfohlen, auch wohlfeil). 6. Metall zu Stopfbüchsen für Kolbenstangen einer belgischen Locomotive. 7. Metall für Locomotivkolben von Seraing 8. Metall zu Regulatoren einer belgischen Locomotive. (Sämmtliche Analysen mit Ausnahme von 4. und 5. sind von E. Schmidt).

Dewrance's Zapfenlagermetall und Patentlager für Locomotiven: 6 Zinn, 8 Antimon, 4 Kupfer. — In Belgien benutzt man für den Eisen-

bahnbetrieb, für Gegenstände, welche der Reibung ausgesetzt sind, 20 Kupfer, 4 Zinn, 0,5 Antimon, für Gegenstände, welche Stösse auszuhalten haben, 20 Kupfer, 6 Zink, 1 Zinn; für der Hitze ausgesetzte Gegenstände, 17 Kupfer, 1 Zink, 0,5 Zink, 0,25 Blei. Man schmilzt die weissen Metalle zusammen und setzt die Legirung dem schmelzenden Kupfer zu.

Métall d'Alger zu Tischklingeln: 19 Zinn, 1 Kupfer, etwas Antimon.

Weisse Tischklingeln: 80 Zinn, 17 Kupfer, 0,5 Wismuth.

Eine Legirung von 90 Kupfer und 10 Zinn wird, nach Köchlin, sehr vortheilhaft zu kleinen Rädern für Maschinen, z. B. Spinnmaschinen und anderen kleinen Maschinentheilen, benutzt.

Eine Legirung von 112 Kupfer, 48 Messing, 1 Zinn soll die Farbe des Goldes besitzen.

Eine englische Glockenspeise enthielt, nach Thomson, 80 Kupfer, 10 Zink, 5,6 Zinn, 4,3 Blei.

Stempel für Goldarbeiter: 5 Kupfer, 1 Zinn.

Bronze zum Schiffbeschlag: Kupfer mit 4,5 bis 5,5 Zinn. Ein Zusatz von Zink macht die Legirung gleichartiger (Journ. für prakt. Chem., Bd. 60, S. 183).

Zum Löthen des Messings und der ähnlichen Legirungen müssen natürlich Legirungen benutzt werden, welche leichter schmelzbar als diese sind, das heisst, welche mehr Zink oder Zinn enthalten. Man benutzt für Messing die Legirungen aus 2 Messing, 1 Zink (Schlageloth, Hartloth, auch sehr gut zum Löthen von Stahl, z. B. von Brillengestellen) oder aus 5 bis 6 Messing und 1 Zinn, oder eine gemischte Legirung aus 1 Messing, $^1/_3$ Zink, $^1/_8$ Zinn, oder die sehr leichtflüssige Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Blei (Schnellloth). Zu sehr festen Löthungen wird das Silberloth, die Legirung aus 6 Messing, 5 Silber und 2 Zink angewandt. Man schmilzt die Metalle zusammen und körnt die Legirung durch Eingiessen in kaltes Wasser.

Die Stecknadeln, welche man aus Messingdraht bereitet, werden sehr gewöhnlich weiss gesotten, das heisst auf nassem Wege mit einem Ueberzuge von Zinn versehen, den man natürlich auch anderen Gegenständen von Messing (und Kupfer) ertheilen kann. Man löst Zinn in einem Gemische aus 1 Thl. Weinstein, 2 Thln. Alaun, 2 Thln. Kochsalz und der erforderlichen Menge Wasser auf und bringt die Stecknadeln in die siedende Flüssigkeit. Sie erleiden in derselben nicht die mindeste Veränderung, vorausgesetzt, dass kein Zinn im ungelösten Zustande vorhanden ist, aber im Augenblick, als man ein Stück Zinn hineinwirft, so dass es die Nadeln berührt, werden alle Nadeln, welche mit einander in Berührung stehen, verzinnt. Anstatt metallisches Zinn in dem angegebenen Salzgemisch aufzulösen, setzt man diesem sehr zweckmässig etwas Zinnsalz zu. Die Wirkung des metallischen Zinns ist eine elektrochemische, das Kupfer der Stecknadeln wird durch die Berührung mit dem metalli-

schen Zinn chloropolar, und in Folge davon schlägt sich das aufgelöste Zinn auf die Stecknadeln nieder.

Neusilber. — Unter dem Namen Packfong (Weisskupfer) kam schon seit längerer Zeit ein silberweisses Metallgemisch aus China zu uns, das Engström, welcher es im Jahre 1776 analysirte, für eine Legirung aus Zink, Nickel und Kupfer erkannte. Eine ähnliche weisse Legirung bereitete man in Suhl aus Nickelkupfer (Seite 40) und Zink und benutzte sie zu Gewehrgarnituren, Sporen u. s. w. Vor ohngefähr 30 Jahren wurde die Legirung aus Kupfer, Nickel und Zink von Geitner in Schneeberg unter dem Namen Argentan oder Neusilber in den Handel gebracht, und jetzt, nachdem man alle Vorzüge derselben gehörig gewürdigt und das Verfahren der Bereitung vervollkommnet hat, wird sie in immer steigender Menge sowohl bei uns als besonders auch in England angefertigt und verarbeitet. Die Franzosen nenen sie *maillechort*, die Engländer *german silver*.

Gutes Neusilber ist zäher und härter als Messing und daher für viele Artikel eine unschätzbare Legirung. Bei gehöriger Reinheit der Bestandtheile (nur Silber und Kobalt schaden nicht) und wenn diese in dem gehörigen Verhältnisse genommen werden, hat es die Farbe des 12löthigen Silbers und lässt es sich gut schmieden, zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Vor dem Silber hat es den Vorzug, dass es weit wohlfeiler ist und weniger leicht anläuft.

Wir verdanken Jähkel Mittheilungen über die Fabrikation des Neusilbers und besonders auch des Neusilberblechs in Sheffield (Polyt. Centralbl., 1841, Bd. 1, S. 513). Das Kupfer muss sehr reines gewalztes, am besten russisches sein; das Zink des Handels ist gewöhnlich rein genug; das Nickel muss völlig rein, namentlich frei sein von Arsen, es wird als Pulver oder Nickelschwamm angewandt, da gegossene Stücken schwer einschmelzen. Kupfer und Zink sollen stets in dem Verhältnisse von 8 : 3 zu einander stehen (wegen Verdampfung werden $3^1/_2$ Thle. Zink genommen) und das Nickel sollte nie weniger als $^1/_4$, nie mehr als $^3/_4$ vom Kupfer betragen. Nimmt man zu wenig Nickel, so wird die Legirung gelb, nimmt man zu viel, so wird sie zu hart und verliert an Zähigkeit. In England sind folgende Mischungen üblich:

1. Ordinaires Argentan. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 2 Nickel. Ziemlich gelb zu gewöhnlichen Artikeln und Draht.
2. Weisses Argentan. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 3 Nickel. Gleicht dem 12löthigen Silber und verdient wegen der Menge vortrefflicher Eigenschaften, die bei der Bearbeitung zum Vorschein kommen, vorzugsweise von Gürtlern berücksichtigt zu werden.
3. Electrum. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zink, 4 Nickel. Verdient vor allen anderen Legirungen den Vorzug. Es besitzt die bläuliche Farbe des hochpolirten Silbers und läuft weit weniger an als dieses.

4. 8 Kupfer, $3^1/_2$ Zinn, 6 Nickel. Die nickelreichste Composition, welche noch kalt bearbeitet werden kann. Das Aeussere vortrefflich, aber schwer schmelzbar und schwierig zu bearbeiten.
5. Tutenag. 8 Kupfer, $6^1/_2$ Zink, 3 Nickel. Die Zusammensetzung einer ordinären, früher aus China bezogenen Sorte Packfong, wogegen die feinste und seltenste noch jetzt aus China kommende Sorte mit dem Electrum (3.) übereinstimmt.
6. Argentanloth. 5 Argentan (1.), 4 Zink. Wird in dünne Platten gegossen, um es leichter zerstossen zu können.

Die folgenden Analysen verschiedener Sorten von Neusilber mögen noch eine Stelle finden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kupfer	61,3	62,4	62,6	57	53,4	52	59	63
Zink	19,1	22,1	26,0	24	29,1	26	30	31
Nickel	19,1	15,0	10,8	13	17,5	22	11	6
	99,5	99,5	99,4	94	100,0	100	100	100

1., 2., 3. Englisches Neusilber, nach Louyet. 4. Neusilber zu Blanchets, aus Sheffield, von Elsner. 5. Neusilber, dem 12löthigen Silber an Farbe, Glanz und Klang sehr ähnlich, von Frick. 6., 7., 8. Berliner Neusilber, Prima, Secunda und Tertia.

Aubelen giebt an, dass die Legirung aus 3 Kupfer, 1 Zink, 1 Nickel dem Silber am ähnlichsten sei und sich am besten verarbeiten lasse; dass die Legirung aus 50 Kupfer, 24 Zink und 25 Nickel weniger weiss, härter und dem Anlaufen weniger unterworfen sei und sich besonders zu Essgeschirren eigne, und dass endlich zu Gusswaaren die Legirung von 30 Kupfer, 40 Zink, 10 Nickel, 1 Blei am besten tauge.

Für das Schmelzen der Legirung giebt Jähkel (a. a. O.) die folgende Vorschrift. Man schmelze zuerst das Zink mit der Hälfte des Kupfers und giesse die Legirung in dünne leicht zu zerbrechende Platten aus. Andererseits schmelze man das übrige in Stücken zerbrochene Kupfer mit allem Nickel in einem anderen Tiegel, unter Zusatz von Steinkohlenpulver und Talg und unter häufigem Umrühren so lange, bis kein Nickel mehr in der Decke vorhanden; hierauf setze man nach und nach die Legirung aus Kupfer und Zink zu, indem man ebenfalls wiederholt umrührt. — Oder: man mische $7^1/_2$ Pfd. kleine Kupferstücke mit $^1/_2$ Pfd. Zink und allem Nickel, bedecke das Gemisch mit Steinkohlenpulver und etwas Talg und schmelze im bedeckten Tiegel, unter tüchtigem Durcharbeiten und Abhaltung der Luft. Sobald die Masse fliesst, füge man $1^1/_2$ Pfd. einer Legirung aus 1 Pfd. Zink und $1^1/_2$ Pfd. Kupfer hinzu, beschleunige die Vereinigung durch Umrühren und lasse dann schliesslich noch 2 Pfd. Zinn in kleinen Stücken nach und nach in den Tiegel gleiten, indem man nach jedem Eintragen umrührt.

Wie schon oben erwähnt, ist Reinheit der Metalle zur Erzielung eines schönen Neusilbers ganz unerlässlich. Aeusserst geringe Mengen

von Arsen machen dasselbe spröde und verursachen, dass es schnell mit unangenehm braungelber Farbe anläuft. Die Schwierigkeit, ein völlig arsenfreies Nickel darzustellen, hat vorzugsweise die allgemeine Verbreitung der so schätzbaren Legirung lange Zeit gehemmt und die Auffindung arsenfreier Nickelerze (S. 44) ist deshalb für die Darstellung derselben von der grössten Wichtigkeit. England scheint jetzt die Fabrikation des Neusilbers, welche früher vorzugsweise in Deutschland betrieben worden (*german silver*), an sich zu ziehen und hat den Preis des Nickels schon sehr bedeutend gesteigert. Versuche von Liebig, Wackenroder und Anderen haben ergeben, dass bei dem Gebrauche des Neusilbers zu Löffeln u. s. w. nicht mehr Gefahr für die Gesundheit zu fürchten ist, als bei dem Gebrauche des zwölflöthigen Silbers. Dass es weit weniger gefährlich ist als Kupfer und Messing, brauchte wohl kaum gesagt zu werden.

Unter dem Namen Chinasilber kamen zuerst Neusilberwaaren galvanisch versilbert vor. Sie haben vor den plattirten Waaren (Kupfer mit Silber plattirt) den grossen Vorzug, dass sie beim Gebrauche, resp. Abreiben, nicht roth werden und dass sie einen bedeutenden Werth behalten. Auch diese Waaren werden in England, namentlich in Sheffield, in ganz enormer Menge fabricirt, und Frankreich und Deutschland liefern jetzt ebenfalls grosse Mengen. Sie gehen unter den Namen: elektroplattirte Waaren (*electroplated*, auch *Electro-Plate*) und sind ohne Frage der beste Ersatz für Silber. Meurer fand in einem Chinasilber: 65,24 Kupfer, 19,5 Zink, 13 Nickel, 2 Silber.

Ueber Kupferlegirungen im Allgemeinen siehe ausser den schon angeführten Abhandlungen von Mallet und Guettier, auch Bolley: Dingler's Polyt. Journ., Bd. 129, S. 438; Pharm. Centralbl., 1853, S. 786; Karsten, Polyt. Notizbl., 1851, S. 1. Siehe ferner Gewerbe-Vereinsbl. der Provinz Preussen, 1848, S. 14.

Analyse der Kupferlegirungen. — Die Analyse der Legirungen, welche Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Eisen enthalten (Bronze, Geschützmetall, Glockenmetall, Messing) wird auf folgende Weise bewerkstelligt. Man digerirt die zerkleinerte Legirung mit reiner, mässig concentrirter Salpetersäure. Das Zinn wird dadurch in weisses unlösliches Zinnoxyd verwandelt, die anderen Metalle werden in lösliche Salpetersäure-Salze verwandelt. Nach hinreichender Digestion verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Das auf dem Filter erhaltene Zinnoxyd süsst man anhaltend mit heissem Wasser aus (besonders anhaltend, wenn Blei vorhanden) trocknet es und glüht es im Porzellantiegel, wobei man das Filter oben auflegt. Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Zinns. 100 Oxyd zeigen 78,62 Zinn an.

Zu der vom Zinnoxyde abgegangenen Lösung giebt man Schwefelsäure und dampft sie in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne, nämlich bis zur Verjagung aller Salpetersäure. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, welches schwefelsaures Bleioxyd ungelöst lässt. Man

sammelt dies auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt es. Für das Glühen nimmt man davon vom Filter, was herunter zu nehmen geht, giebt es in den Tiegel, glüht es und bringt dann das zerschnittene Filter mit dem Ueberreste nach und nach in den Tiegel. Zur Sicherheit kann man den Inhalt des Tiegels, nach dem Glühen, mit einem Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchten und nochmals bis zur Verjagung der Säuren erhitzen. 100 schwefelsaures Bleioxyd zeigen 68,3 Blei an.

Aus der vom schwefelsauren Bleioxyd abgelaufenen, sehr sauren Flüssigkeit, fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Kupfer als Schwefelkupfer, welches man weiter behandelt, wie es S. 229 angegeben ist.

Aus der vom Schwefelkupfer abgegangenen Flüssigkeit schlägt man, nachdem dieselbe durch Erhitzen vom absorbirten Schwefelwasserstoff befreit worden ist, und nachdem man durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt hat, durch kohlensaures Natron in der Siedhitze kohlensaures Zinkoxyd und Eisenoxyd nieder, wie es S. 169 beschrieben. Der erhaltene Niederschlag wird geglüht und gewogen, dann in Salzsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung, wie S. 170 angegeben, durch kohlensauren Baryt das Eisenoxyd gefällt, dessen Gewicht, nach dem Glühen und Wägen, von dem Gewichte des gemischten Niederschlags abzuziehen ist. 100 Zinkoxyd zeigen 80,26 Zink, 100 Eisenoxyd 70 Eisen an.

Zur Bestimmung des Zinks und Eisens kann man auch die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie möglichst neutralisirt worden, mit essigsaurem Kali und concentrirtem Essig versetzen, um eine essigsaure Lösung von essigsaurem Zinkoxyd und Eisenoxydul zu erhalten und aus dieser durch Schwefelwasserstoffgas zuerst das Zink als Schwefelzink, dann durch Zugeben von Ammoniakflüssigkeit und Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen fällen. Wie die Niederschläge weiter verarbeitet werden, ist S. 170 und Bd. II. 2, S. 810 angegeben worden.

Die Analyse der Legirungen aus Kupfer, Zinn und Nickel (Neusilber) bietet nach dem von Wöhler aufgefundenen Verfahren zur Scheidung des Zinks vom Nickel keine Schwierigkeiten dar. Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt (siehe oben), dann, nachdem durch Erhitzen das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben, so verfahren, wie S. 57 angegeben. Ist das Neusilber versilbert (*electroplated*), so fällt man aus der Lösung desselben in Salpetersäure vor dem Kupfer das Silbers durch Salzsäure als Chlorsilber. — Ullgren erhitzt den durch kohlensaures Natron gefällten Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd und Nickeloxydul, nachdem derselbe geglüht, in einem Strome Wasserstoffgas. Das Nickeloxydul wird reducirt, das Zinkoxyd bleibt unverändert. Man übergiesst den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon und digerirt, verschlossen, in gelinder Wärme.

Das Zinkoxyd löst sich, das Nickel bleibt ungelöst; man sammelt dasselbe und bestimmt das Gewicht; die ammoniakalische Lösung giebt nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes Zinkoxyd.

Kommen in den Kupferlegirungen Antimon oder Arsen vor, so müssen dieselben in einem Strome Chlorgas erhitzt werden, um die Metalle, deren Chloride flüchtig sind (Zinn, Antimon, Arsen, Eisen), von den Metallen zu trennen, deren Chloride sich nicht verflüchtigen (Kupfer, Blei, Zink). Siehe hierüber bei Zinn, Antimon und Arsen. Soll in einer Kupferlegirung nur der Kupfergehalt bestimmt werden, so kann dies nach einer der S. 230 u. f. beschriebenen expeditiven Methoden geschehen, zu denen noch eine neue, indess in ihrer Anwendung beschränkte gekommen ist (Haen, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 237).

Galvanoplastische Abformungen, Verkupfern, Verbronzen u. s. w. — Galvanoplastische Abformungen sind für den illustrirten Druck von grosser Wichtigkeit; sämmtliche Holzschnitte in diesem Werke sind von solchen Abformungen gedruckt; es mögen daher einige Worte über die Darstellung derselben gesagt sein. Man druckte früher unmittelbar von dem Holzstocke, auf dem bekanntlich die Zeichnung erhaben ist. Der Holzstock kann eine sehr grosse Zahl von Abzügen liefern, mehr als Metall, aber jedes Sandkörnchen im Papiere trägt zu seiner Zerstörung bei; er muss, wenn abgenutzt, neu angefertigt werden. Abklatsche (*Clichés*) und Abgüsse, den Stereotypplatten ähnlich, geben theils keine guten scharfen Abzüge, theils werden sie zu bald abgenutzt. Jetzt bleibt der Holzstock unversehrt, er wird deponirt und man macht von ihm eine beliebige Anzahl von galvanoplastischen Abformungen, welche die Zeichnung in aller Schärfe wieder geben.

Der in dem Folgenden beschriebene Apparat eignet sich zu Abformungen von Holzschnitten und ähnlichen flachen Abformungen, z. B. Münzen, Medaillen, ganz vortrefflich. In einem vierseitigen, 4 bis 8 Zoll tiefen, sorgfältig gekitteten und dick mit Asphaltfirniss ausgestrichenen hölzernen Kasten hängt ein kastenförmiger Einsatz, der etwa einen Zoll vom Kasten absteht und der eine, um 2 bis 4 Zoll geringere Tiefe hat. Derselbe besteht aus einem hölzernen Rahmen, welcher unten mit lohgahrem Kalbleder überspannt ist. Das Einhängen dieses Einsatzes wird ermöglicht durch Latten, welche auf zwei Seitenwänden desselben aufgenagelt sind und welche über den Kasten hinausreichen. Man kann diese Latten in der Mitte höher werden lassen und hier mit einer breiten Oeffnung für die Finger versehen; sie dienen dann als Handhaben beim Herausnehmen des Einsatzes. In dem Einsatze hängt, dicht anschliessend, ein zweiter Einsatz. Dieser besteht aus einem Messingrahmen, welcher unten mit nicht sehr dichtem Leinenzeuge oder Baumwollenzeuge überspannt ist. Der Rahmen ist unten rechtwinkelig nach einwärts gebogen, so dass ein Rand entsteht, welcher, mit kleinen Oeffnungen versehen, gestattet, dass das Zeug fest genähet werde. Auf diesem Rande ruhen auch

eine oder mehrere Zinkplatten auf, welche in den Einsatz gelegt werden. Die beim Aufgelöstwerden des Zinks zurückbleibenden Unreinigkeiten (Schlamm) werden durch diesen mit Zeugboden versehenen Einsatz von dem Lederboden des anderen Einsatzes fern gehalten; dies ist sein Zweck. Ueber die Zinkplatten wird eine Kupferplatte, von fast der Grösse des Einsatzes gelegt; von dieser erhebt sich an der einen Seite, in der Mitte, ein Kupferstreifen über den Einsatz, biegt sich dann zunächst rechtwinkelig nach aussen über den Rand der beiden Einsätze, und dann hier wieder nach aufwärts. Durch diese Kupferplatte und den Kupferstreifen wird die leitende Verbindung mit dem unteren Theile des Apparats hergestellt, wie es sich sogleich ergeben wird.

Auf den Boden des Kastens kommt ein dünnes Brett zu liegen, auf welches die Formen der abzubildenden Gegenstände gelegt, resp. befestigt werden. Die Formen stehen, wenn mehrere vorhanden, durch Bleistreifen in leitender Verbindung mit einander und durch einen nach aufwärts gerichteten Kupferstreifen, welcher an dem vorhin erwähnten oberen Kupferstreifen dicht vorübergeht und welcher mit diesem durch eine Schraubenklammer innig verbunden wird, in leitender Verbindung mit dem oberen Einsatze.

In den Kasten kommt Kupfervitriollösung, in welche man noch Krystalle des Salzes legt, so dass dieselbe gesättigt bleibt; in den Einsatz kommt Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist. Der Theil des Kupferstreifens, welcher sich in der Kupfervitriollösung befindet, und welcher nicht, zur Vermittlung der Leitung, metallische Oberfläche haben muss, wird mit Gutta-Percha überzogen oder mit Kautschukbändern umwickelt, damit sich nicht Kupfer darauf niederschlage.

Die Formen sind jetzt allgemein von Gutta-Percha. Die Gutta-Percha wird mit Wasser gekocht, tüchtig geknetet und von allen fühlbaren harten Körpern befreit. Man legt dann einen Ballen der völlig gereinigten, mässig warmen (plastischen) Masse, bepinselt mit dem feinsten Graphitstaube, auf den, ebenfalls mit Graphitstaub eingeriebenen, abzuformenden Gegenstand, z. B. den Holzstock, bringt das Ganze unter eine Presse, macht den Abdruck und lässt unter der Presse erkalten. Der abzuformende Gegenstand muss von einem Rahmen umgeben sein, welcher etwas höher ist als er, und welcher der Wirkung der Presse eine Grenze setzt.

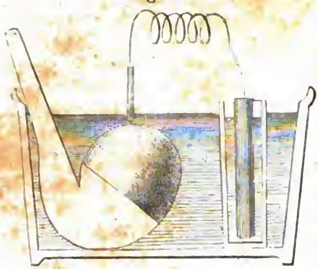
Die sorgfältig abgelöste Form wird mit höchst zartem Graphitstaube bepudert und dieser, mit Bürste und Pinsel, in alle Vertiefungen gerieben; so kommt sie in den galvanoplastischen Apparat. In acht Tagen ist die Ablagerung hinreichend stark. Die erhaltenen Abformungen werden zuerst auf der Rückseite mit leichtflüssigem Metalle, unter Anwendung von Löthwasser (Lösung von Zink in Salzsäure) ausgelöthet, dann mit Blei ausgegossen oder bis zur beliebigen Dicke hintergossen.

Die Zinkplatten des Apparats werden täglich durch Abbürsten unter Wasser von dem Schlamme gereinigt, die Zinkvitriollösung abge-

lassen, die Einsätze ausgehoben und gereinigt, frisches schwefelsäurehaltiges Wasser in dieselbe und Kupfervitriol oder gesättigte Lösung des Salzes in den Kasten gegeben.

Zur galvanischen Verkupferung von Glas und Porzellan, z. B. von Retorten und Schalen, macht man die Oberfläche dadurch leitend, dass man sie, so weit die Verkupferung gehen soll, mit einem dicken Breie von Flussspath und Schwefelsäure bestreicht, diesen nach 24 Stunden abwäscht und die rauh gewordene Fläche mit höchst zartem, geglühten Graphitpulver bepinselt. Wenn das Aetzgemisch nach 24 Stunden nicht gehörig eingewirkt haben sollte, wird es wiederholt aufgetragen (Elsner). Nach Mohr lässt sich die Oberfläche auch dadurch leitend machen, dass man sie dünn mit Copallack (oder Asphaltmastixfirniss) überzieht und auf den Ueberzug, nachdem er hinreichend haftend geworden, Bronzepulver aufstreut und aufpinselt. Von Porzellanschalen löst sich dann aber beim Erhitzen derselben der Ueberzug leicht als Calotte ab, und man kann daher das Verfahren benutzen, um auf galvanoplastischem Wege Kupferschalen darzustellen, die, wenn vergoldet oder versilbert, zu manchen Zwecken geeignet sind. Fig. 35 zeigt den Apparat, wie ihn Mohr zur Verkupferung einer Retorte empfiehlt.

Fig. 35.



In einem geräumigen steinzeugenen Gefässe, worin sich die Kupfervitriollösung befindet, steht die poröse Thonzelle mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dem Zinkcylinder. Statt dieser Thonzelle kann auch ein abgesprengter hohler Glascylinder, unten mit Blase überbunden, genommen werden; derselbe muss aber in der Flüssigkeit hängen. Wo der leitende Draht in die Kupfervitriollösung taucht, ist er, natürlich die Spitze ausgenommen, mit einem schützenden Ueberzuge bedeckt, z. B. in eine Glasröhre eingekittet oder mit Gutta-Percha oder Kautschuk bekleidet. Der zu verkupfernde Gegenstand muss öfters umgelegt werden, da die Ablagerung des Kupfers am stärksten ist an der dem Zink zugekehrten Seite. Damit die Kupfervitriollösung gesättigt bleibe, hängt man in dieselbe kleine Beutel mit dem Salze. — Philipp empfiehlt in die Kupfervitriollösung Bremerblau (kohlensaures Kupferoxyd) zu legen oder zu hängen, um die freie Säure zu neutralisiren und die Lösung immer gesättigt zu halten.

Man kann auch die galvanische Verkupferung, wie die Versilberung und Vergoldung (siehe diese) in einer besonderen Zersetzungszelle ausführen; es ist dann möglich, die Verkupferungsflüssigkeit, wenn nöthig, zu erwärmen. Man bedient sich zur Erzeugung des galvanischen Stroms

einer einfachen Erregungszelle, welche Zink und Kupfer in verdünnter Schwefelsäure enthält, oder besser und vortheilhafter der Elemente oder Batterien von Bunsen, Smee u. s. w. In die Zersetzungszelle kommt schwach angesäuerte Kupfervitriollösung. In der Lösung hängt, verbunden mit dem negativen Poldrahte, eine Kupferplatte (die Anode, positive Electrode) der Kupferplatte gegenüber, verbunden mit dem positiven Poldrahte, die zu verkupfernde Form (Kathode, negative Electrode). Von der Anode löst sich dann soviel Kupfer auf, als auf der Kathode niedergeschlagen wird.

Sehr schöne Verkupferung, namentlich auch von Eisen und Zink, wird mit einer Lösung von Kaliumkupfercyanür, das ist mit einer Lösung von Kupfercyanür in Cyankaliumlösung, erhalten. Man giebt, zur Darstellung derselben, zu einer Lösung von Kupfervitriol oder Grünspahn soviel Cyankalium, dass der entstehende Niederschlag wieder gelöst wird, oder man digerirt Kupferasche (Kupferhammerschlag), bei 70° R. eine halbe Stunde lang mit einer concentrirten Cyankaliumlösung (1 Salz, 6 Wasser) und verdünne dann die Lösung mit dem gleichen Volum Wasser.

Ueber die Erzeugung eines Messingniederschlags auf Metallen sind von Heeren Mittheilungen gemacht worden. Man löst:

1	Thl.	Kupfervitriol	in	4	Thln. heissem Wasser
8	„	Zinkvitriol	„	16	„ „ „
18	„	Cyankalium	„	36	„ „ „

Die Lösungen werden zusammengemischt, durch Zusatz von Cyankalium befördert man das Aufgelöstwerden des entstandenen Niederschlags, dann verdünnt man die ganze Mischung mit 250 Thln. Wasser. Die Zersetzung geschieht durch einen ziemlich starken galvanischen Strom. Heeren wandte zwei Bunsen'sche Elemente an, deren Erregungs-Flüssigkeiten starke Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure (10 Thle. Wasser, 1 Thl. Schwefelsäure) waren. Der Gegenstand, mittelst eines Kupferdrahtes mit dem einen Elemente verbunden, dient als Kathode; als Anode dient eine Messingplatte, mittelst eines Messingdrahts mit dem andern Elemente in Verbindung gesetzt. Die Zersetzungsflüssigkeit muss bis fast zum Sieden erhitzt werden. Soll der Messingniederschlag erfolgen, so muss sich an der Kathode unter Aufbrausen Wasserstoff entwickeln. Sind alle Umstände berücksichtigt, so entsteht der Messingüberzug schon in einigen Minuten. Kupfer, Zinn, Zink, Brittaniametall sind auf diese Weise mit Messing überzogen worden. Eisen lässt sich am schwierigsten überziehen. Je grösser die Gegenstände, um so kräftiger muss natürlich auch der Strom sein.

Eine Lösung von 1 Kilogr. Pottasche, 75 Grm. essigsaurem Kupferoxyd, zuvor mit $^1/_2$ Liter Ammoniakflüssigkeit versetzt, 130 bis 150 Grm. Zinkvitriol und 64 Grm. Cyankalium in 25 Liter Wasser soll ebenfalls

zur galvanischen Ueberziehung mit Messing dienen können. Für Verkupferung wird der Zinkvitriol weggelassen.

Norris und Johnson empfehlen die folgenden Flüssigkeiten zum galvanischen Ueberziehen mit Messing u. s w. Zum Ueberziehen mit Messing: 1 Pfd. kohlensaures Ammon, 1 Pfd. Cyankalium, 2 Unzen Cyankupfer, 1 Unze Cyanzink in einer Gallone (etwa 4 Preuss. Quart; 10 Pfd.) Wasser gelöst, oder die beiden ersteren Substanzen in einer Gallone Wasser gelöst und durch einen starken galvanischen Strom zersetzt mit einer Anode von Messing. Für Argentan-Ueberzug: Dieselbe Lösung von kohlensaurem Ammon und Cyankalium und darin Cyannickel, Cyanzink und Cyankupfer gelöst, oder es wird eine Argentanplatte als Anode benutzt in einer Lösung von kohlensaurem Ammon und Cyankalium.

Höchst interessante und wichtige Mittheilungen über Verkupfern und Verbronzen durch Eintauchen oder Anreiben verdanken wir Lüdersdorff. Bei der jetzt so häufigen Benutzung von Zink zu Gussgegenständen ist namentlich das Verkupfern oder Verbronzen dieses Metalls von grosser Wichtigkeit. Die Verkupferungsflüssigkeit ist eine Auflösung von weinsaurem Kupferoxyd in weinsaurem Kali. Zur Darstellung derselben wird auf folgende Weise operirt: Man erhitzt ein Gemisch aus 12 Thln. gereinigten und gepulverten Weinsteins mit 1 Thl. kohlensaurem Kupferoxyd und 24 Thln. Wasser bis auf ohngefähr 60° R., erhält das Ganze in dieser Wärme bis das Brausen aufgehört hat, und fügt dann noch so lange gepulverte Schlämmkreide in kleinen Portionen hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt. Es werden dazu ohngefähr 3½ Thle. Kreide erforderlich sein. Es resultirt eine dunkelblaue Flüssigkeit und daneben ein beträchtlicher Bodensatz von weinsaurem Kalk. Sobald dieser letztere sich abgelagert hat, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit auf ein Filter und süsst den Bodensatz wiederholt, jedoch mit nicht mehr als 48 Thln. Wasser aus, indem man jedesmal absetzen lässt und die Flüssigkeit auf das Filter bringt.

Soll die Flüssigkeit zum Verkupfern benutzt werden, so legt man die sorgfältigst gereinigten Gegenstände ohne Weiteres hinein, so dass sie vollständig bedeckt sind. Der Niederschlag erfolgt sogleich und nimmt im Verlaufe einiger Minuten an Farbe zu, bis ein gewisser Sättigungspunkt eintritt. Sobald sich die Kupferfarbe in höchster Reinheit zeigt, nimmt man die Gegenstände heraus.

Die Gegenstände verkupfern sich um so schöner, je reiner und glänzender die Oberfläche ist, und besonders dann, wenn man eine schwache Verzinnung hat vorangehen lassen. Die Reinigung geschieht mit weinsaurem Kali-Ammon, das ist mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in Ammoniakflüssigkeit. Man legt die Zinkgegenstände eine Stunde in die Lösung oder man vermischt die Lösung mit Schlämmkreide oder Thon und streicht den flüssigen Brei auf. Nach einiger Zeit reibt man sie mittelst eines Schwammes, einer Bürste u. s. w., welche mit einem

breiigen Gemische aus Beize und feinem Sand benetzt sind, ab, bis die reine metallweisse Oberfläche des Zinks erschienen ist.

Die Verzinnung wird auf folgende Weise ausgeführt. Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. gereinigtem Weinstein, 1 Thl. Zinnchlorid und 4 bis 5 Thln. Wasser bis auf ohngefähr 60°R., verdünnt die entstandene Lösung von weinsaurem Zinnoxyd-Kali mit dem vierfachen Volumen Wasser, legt die zu verzinnenden Gegenstände ein, bis sich ein grauer Anflug von Zinn zeigt, nimmt sie heraus und bürstet sie, ohne sie abzuspühlen, mit feinem Sande, dem man etwas Thon zufügen kann, bis sie vollkommen weiss und glänzend erscheinen.

Auch durch Anreiben kann die Verkupferung eben so leicht und schön bewerkstelligt werden. Es ist hierzu nichts weiter nöthig, als dass man in die Verkupferungs-Flüssigkeit so viel Schlämmkreide und feinen Sand einrührt, dass ein flüssiger Brei entsteht. Werden die Gegenstände mit diesem abgerieben oder gebürstet, wobei man eine reichliche Anwendung des Breis nicht versäumen darf, so verkupfern sie sich sehr bald. Das Anreiben wird beendet, wenn die Farbe reich genug ist.

Andere Metalle, namentlich Eisen, lassen sich ebenfalls mit dieser Verkupferungs-Flüssigkeit verkupfern. Man befestigt hierzu an den Eisengegenständen hie und da ein Stückchen Zinkdraht und legt sie in die Flüssigkeit ein oder man reibt sie mit der breiigen Masse, aus Flüssigkeit und Schlämmkreide, der man Zinkfeilspähne zugesetzt hat, auf beschriebene Weise an. Am besten gelingt die Verkupferung in einer Mischung von Verkupferungs- und Verzinnungs-Flüssigkeit. Die unverdünnte Verzinnungs-Flüssigkeit wird mit 20 bis 30 Proc. der Verkupferungs-Flüssigkeit versetzt und das Ganze mit dem Zehnfachen Wasser verdünnt. Es schlägt sich eine Legirung von Kupfer und Zinn mit sehr überwiegendem Kupfer nieder. Die Gegenstände dürfen nicht zu lange in der Flüssigkeit bleiben, weil sich sonst die Verkupferung wieder ablöst.

Wird 1 Thl. Zinnchlorid mit 12 Thln. Weinstein und 24 Thln. Wasser gekocht und die Flüssigkeit dann mit Kreide neutralisirt, so erhält man eine dickliche Masse, die nach dem Erkalten wieder dünnflüssig wird. Vermischt man diese mit Verkupferungsmasse, so hat man ein Gemisch, welches zum Verbronzen benutzt werden kann. Man muss das Zink mit der Mischung anreiben; es entstehen zwar Anlauffarben, aber diese verschwinden in dem Maasse als die Bronzemasse ärmer wird und die mechanischen Frictionsmittel den Anlauf abreiben.

Vermischt man die Verkupferungs-Flüssigkeit mit 3 bis 10 Proc. Salmiak und verdickt man dieselbe durch Kreide und Sand zu einem Brei, so liefert sie durch Anreiben, bei 3 Proc. eine schöne Tombackfarbe, bei 10 Proc. ein reines Messinggelb. Eben so wirkt ein Gemenge aus 10 Thln. einer gesättigten Salmiaklösung, 1 Thl. kohlensaurem Kupferoxyd, Kreide und Sand. Durch Zusatz von einer concentrirten Auflösung von weinsaurem Kali lässt sich der Ton der Farbe verändern. Bei glei-

chen Theilen Salmiak und weinsaurem Kali wird eine schöne Tombackfarbe erkalten.

Eine Flüssigkeit, in welcher sich Zink, durch Einlegen, mit Messing überzieht wird auf folgende Weise erhalten. Man erhitzt nahe zum Sieden 1 Thl. Kupfervitriol, 1 Thl. Weinstein, 24 Thle. Wasser, giebt der Flüssigkeit, nachdem sie vom Feuer genommen, 24 Thle. Aetzlauge von 28° B. (1 Thl. Aetzkali oder Aetznatron in 3 Thln. Wasser) und 48 Thle. einer Lösung von neutralem weinsauren Kali. Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich auf Zink ein Ueberzug von warmer Messingfarbe nieder. Verlangt man kälteren Ton, so hat man die Menge des weinsauren Kalis und der Aetzlauge zu verdoppeln. Die eingelegten Gegenstände müssen sorgfältig überwacht werden, sie nehmen nach 1 bis 2 Minuten langem Verweilen in der Flüssigkeit die reinste Farbe an, und werden von da an missfarbig. Abreiben mit Kreide macht etwaige Fehler gut.

Die Flüssigkeit kann auch zum Anreiben benutzt werden, doch enthält sie hierzu eigentlich zu wenig Kupfer. Besser wird sie für diesen Zweck, wenn man in der vorgeschriebenen Weise eine Flüssigkeit aus 1 Thl. Vitriol, 1 Thl. Weinstein, 12 Thln. Wasser, 12 Thln. Lauge und 12 Thln. weinsaurem Kali bereitet. Diese giebt Tombackfarbe. Werden 12 Thle. Lauge mehr genommen, so erhält man Messing. Uebrigens kann das Anreiben nur mit Kreide oder doch nur unter Zuhülfenahme von wenig Sand verrichtet werden. Es entsteht anfangs gewöhnlich eine grüne Anlauffarbe, die aber beim fortgesetzten Reiben, wofern man die Gegenstände dazwischen nicht abgespühlt hat, verschwindet.

Für manche Gegenstände kann die Anlauffarbe erwünscht sein. Man erhält dieselbe sicher, indem man die erwähnte Flüssigkeit mittelst eines Pinsels aufstreicht, und die Gegenstände, wenn die Farbe gehörig satt ist, abspühlt. Wartet man zu lange, so wird der Ton bräunlich. Am besten wird diese grüne Bronze auf mattgebeizten Gegenständen und auf verkupferten erhalten. Auf glänzenden Flächen wird sie schillernd.

Durch diese alkalische Flüssigkeiten lassen sich auch die bekannten Regenbogenfarben auf Zink sehr gut hervorbringen. Man löst 1 Thl. Kupfervitriol und $1^1/_2$ Thl. Zucker in 5 Thln. Wasser und versetzt die Lösung mit 30 Thln. Lauge. In dieser Flüssigkeit nimmt Zink, nachdem es vorher geputzt, nach einem vorangehenden Kupferanfluge in folgender Reihe die schönsten Regenbogenfarben an: zuerst erscheint ein prachtvolles Gelb, darauf Roth, dann Violett, dann Blau, dann Grün. Hauptbedingung ist recht reine und glatte Oberfläche, besonders wenn man nur eine Farbe haben will. Sollte die Farbe nicht gleich zum Vorschein kommen, so braucht man den Gegenstand nur einmal abzuspülen und abzutrocknen und wieder ins Bad zu legen.

Zum Bronziren von Kupfer wird der Gegenstand mit schwacher Salpetersäure blank gebeizt, dann überstrichen mit einem Gemenge aus 15 Thln. Blutstein, $9^1/_2$ Thln. Graphit mit Weingeist zu Brei angerührt. Wird der Ueberzug nach 24 Stunden abgebürstet, so erscheint die Ober-

fläche bronzirt, und um so dunkler, je mehr Graphit angewandt war. Messing wird erst durch Eintauchen in eine schwache Lösung von Kupfervitriol verkupfert. Elsner fand es am besten die kupfernen Gegenstände mit Blutsteinbrei zu bestreichen und möglichst gleichförmig über Kohlenfeuer zu erhitzen.

Um Messingwaaren mit grüner Bronze zu versehen, wendet man, nach Karmarsch, eine Mischung an, welche durch Auflösen von 1 Loth Kupfer in 2 Loth concentrirter Salpetersäure und Zugeben von 20 Loth Essig, $1^1/_2$ Quentchen Salmiak und 3 Quentchen Salmiakgeist erhalten wird. Man überstreicht mit der Mischung, nachdem sie einige Tage in der Wärme gestanden, die gereinigten Messingstücke und trägt nach völligem Trocknen eine dünne Schicht Leinöl mit dem Pinsel auf.

Zum Gelbbrennen des Messings, Tombacks, Kupfers, u. s. w. bedient man sich am besten einer Salpetersäure, der auf 1 Pfd. etwa 3 Loth Schnupftaback zugesetzt sind (Heeren).

Siehe über Verkupfern, Verbronzen u. s. w.: Dingler's Polyt. Journ., Bd. 121 und 129. Polyt. Centralbl., 1851, S. 1136 (Abhandlung von Lüdersdorf). Ferner Artikel: Galvanoplastik im chemischen Wörterbuche. Elsner's chemisch-technische Mittheilungen. Strumpf, die neuesten Entdeckungen in der angewandten Chemie. Elsner, die galvanische Vergoldung, Versilberung u. s. w., Berlin 1851, 2. Aufl. Verhandlungen des Gewerbevereins in Preussen (namentlich auch die Abhandlung von Hackwitz).

Blei.

Zeichen: Pb (*Plumbum*). — Aequivalent: 103,56 oder 1294,5.

Das Blei ist eins von den am frühesten gekannten Metallen. Es findet sich, jedoch nur sehr sparsam gediegen, sehr häufig und verbreitet aber in Verbindung mit Schwefel als Sulfuret: PbS, Bleiglanz, welcher das wichtigste Bleierz ist. Nächst dem Bleiglanze kommt noch kohlensaures Bleioxyd (Weissbleierz) hie und da in solcher Menge vor, dass es auf Blei verarbeitet werden kann. Phosphorsaures Bleioxyd (Grünbleierz), chromsaures Bleioxyd (Rothbleierz) und molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz) sind im Allgemeinen seltener (siehe hüttenmännische Gewinnung des Bleis). Spuren von Blei will man in einigen Pflanzen, auch im Thierkörper gefunden haben. Der Umstand, dass das schwefelsaure Bleioxyd unlöslich ist in Wasser und schwachen Säuren macht das Vorkommen in organisirten Wesen kaum möglich.

Das im Handel vorkommende Blei ist bisweilen schon sehr rein, enthält gewöhnlich nur geringe Mengen von Kupfer und Eisen und Spuren von Silber. Vollkommen reines Blei erhält man durch Glühen von reinem Bleioxyd (aus salpetersaurem Bleioxyd bereitet) in einem Kohlen-

tiegel oder gemengt mit Kohlenpulver, oder dadurch, dass man schwefelsaures Bleioxyd gemengt mit ohngefähr $^1/_2$ Pottasche und $^1/_3$ Kohle schmilzt.

Das Blei hat eine bläulich grauweisse Farbe und einen starken Metallglanz. Es ist nach langsamem Erkalten sehr weich, so dass es vom Fingernagel Eindrücke annimmt, auf Papier gestrichen abfärbt und auf unglasirten Porzellanplatten wie Bleistift gebraucht werden kann. Durch rasches Abkühlen wird es etwas härter, ebenso durch wiederholtes Umschmelzen, in Folge der Beimengung von Oxyd. Es ist sehr hämmerbar und auch ziehbar, aber seine Zähfestigkeit ist geringer als die jedes andern dehnbaren Metalles, was die Darstellung sehr feiner Drähte aus demselben unmöglich macht.

Das specif. Gew. des Bleis ist sehr bedeutend, nämlich 11,445; es wird durch Hämmern nicht erhöht.

Das Blei gehört zu den sehr leicht schmelzbaren Metallen, indem sein Schmelzpunkt nach Dalton und Crighton bei 322° C., nach Rudberg bei 325° C., nach Kupfer bei 334° C. liegt. In höherer Temperatur verdampft es. Beim Erstarren zieht es sich beträchtlich zusammen, so dass Kugeln, welche in eine Form gegossen werden, niemals vollkommen rund sind. Es krystallisirt in Octaëdern und kann durch Schmelzen, langsames Erkaltenlassen und Abgiessen der noch nicht erstarrten Theile in Krystallen erhalten werden. Unter den Hüttenproducten findet es sich ebenfalls bisweilen krystallisirt.

Eine frische glänzende Fläche des Bleis läuft zwar in feuchter Luft sehr schnell an und bedeckt sich mit einem grauen Häutchen, aber da dies fest aufliegt, so schützt es das darunter befindliche Metall vor fernerer Oxydation. In der Glühhitze, beim Schmelzen, wird es leicht oxydirt, es überzieht sich mit einer grauen Haut (Bleiasche), welche ein Suboxyd ist, das sich allmälig in gelbes Bleioxyd umändert. In feiner Zertheilung, z. B. als Bleischwamm, verwandelt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur völlig in Suboxyd. Man erhält es in diesem Zustande, wenn man auf eine Zinkplatte einen Brei aus schwefelsaurem Bleioxyd und Wasser einen Zoll hoch bringt, eine Zinkplatte darauf legt und das Ganze etwas schräg in eine Kochsalzlösung stellt. Nach 9 bis 10 Tagen ist das Bleisalz in eine zusammenhängende Tafel von Bleischwamm umgewandelt, die sich unter einer starken Presse in eine biegsame Bleitafel verwandelt und die äusserst leicht Eindrücke annimmt, deshalb zu Abformungen benutzt werden kann (Bolley, Pharm. Centralbl., 1850, Seite 59).

Die Wirkung des Wassers auf Blei ist wegen der Benutzung von bleiernen Röhren zu Wasserleitungen höchst beachtenswerth und deshalb Gegenstand vielfacher Versuche gewesen. An Stellen, wo das Blei gleichzeitig mit Wasser und Luft in Berührung sich befindet, bildet sich äusserst schnell weisses Bleioxydhydrat (bisweilen in glänzenden Blättchen), welches von dem Wasser in nicht unbedeutender Menge gelöst wird, so dass

Schwefelwasserstoffwasser das Wasser bräunt oder schwärzt, und welches sehr giftig wirkt. Reines Wasser, so Regenwasser und sehr weiches Wasser werden daher in bleiernen Cisternen eine der Gesundheit nachtheilige Menge von Blei aufnehmen. Eben so verhält es sich mit solchem Wasser, wenn es durch Bleiröhren geleitet wird. Das Vorkommen von Salzen, Kohlensäure und organischen Stoffen in dem Wasser ändert die Wirkung desselben auf das Blei bedeutend ab. Wasser, welches einigermaassen hart ist, nimmt nicht soviel Blei auf, dass schädliche Wirkungen zu besorgen stehen. Gehalt an etwas (nicht zu viel) Kohlensäure, besonders aber an doppelt kohlensaurem Kalk, verringert die Löslichkeit des Bleioxyds am entschiedensten, nach Einigen auch Gehalt an schwefelsaurem Kalk (Gyps) und geringen Mengen von löslichen Schwefelsäure-Salzen. Chloride und besonders Salpetersäure-Salze erhöhen die Löslichkeit, auch lösliche Kohlensäure-Salze und grössere Mengen von löslichen Schwefelsäure-Salzen (Nevius). Am meisten begünstigen die Löslichkeit sich zersetzende organische Substanzen. Dass abwechselnde Berührung des Bleis mit Wasser und Luft schnellere und bedeutendere Oxydation veranlasst, versteht sich von selbst. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass Leitung des Wassers durch bleierne Röhren für eine einzelne Wohnung gefährlich sein kann, dass aber bei den grossen Wassermassen, die in Städten zur Vertheilung kommen, von Bleiröhren kein Nachtheil zu befürchten ist (Graham, Miller und Hoffmann; Nevius, Noad, Jahresbericht von Liebig, 1851, S. 661)*).

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Blei bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und auch in höherer Temperatur wirken dieselben nur wenig ein, weil sowohl schwefelsaures Bleioxyd als Chlorblei sehr schwer lösliche Verbindungen sind. Das beste Auflösungsmittel für Blei ist die Salpetersäure. Man darf indess nur mässig concentrirte Säure anwenden, weil das salpetersaure Bleioxyd in Salpetersäure unlöslich ist. Das Bleioxyd wird sehr leicht von Essigsäure gelöst. Säuren, selbst sehr schwache, begünstigen ausnehmend die Oxydation des Bleis durch den Sauerstoff der Luft.

Die Anwendungen des Bleis sind sehr manchfaltig. Man benutzt Bleiplatten zum Bedecken von Gebäuden, zu Siedepfannen für Alaun und Schwefelsäure, zur Darstellung der Bleikammern für die Fabrikation von Schwefelsäure. Sehr dünne Bleiplatten dienen zum Einwickeln von Schnupftaback (Tabackblei; der Gehalt des Tabacks an Ammoniaksalzen corrodirt das Blei und bringt weisse bleihaltige Partikelchen in densel-

*) Von der Gefährlichkeit bleierner Röhren zu Wasserleitungen ist in diesen Tagen im hiesigen Laboratorium ein interessantes Beispiel beobachtet worden. Eine Röhrenleitung, welche einem Hause zwei Jahre lang ein tadelloses Wasser geliefert hatte, giebt jetzt dem Hause ein Wasser, in welchem das Blei durch den Geschmack erkannt wurde, und welches durch Schwefelwasserstoff gebräunt wird. Die Bleiröhren sind verzinnt.

ben). — Man vergiesst mit Blei die eisernen Klammern im Mauerwerke, verbindet mit dem sogenannten Glaserblei die Glasfenster, benutzt es zu Flintenkugeln und Pistolenkugeln und zu Schrot (Hagel, siehe später). — Es dient ferner zur Darstellung von Röhren, auch für Wasserleitungen, giebt mit Zinn die Legirung zu den gewöhnlichen Zinngeräthschaften, wird in den Hütten bei dem Ausbringen anderer Metalle, so namentlich des Silbers benutzt, und zu sehr vielen wichtigen Präparaten, wie zu Bleiweiss, Mennige, Bleizucker, Chromgelb verarbeitet.

Die Reinheit des Bleis giebt sich im Allgemeinen durch grosse Weichheit zu erkennen. Löst man das Blei in Salpetersäure, setzt man zu der Lösung Schwefelsäure, bis zur vollständigen Fällung des Bleis, dampft nun ein, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt man den Rückstand mit Wasser und filtrirt man die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxyd ab, so finden sich in derselben alle Metalle, welche in dem Bleie vorkommen (Prüfung derselben mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz, Ammoniak u. s. w.).

Verbindungen des Bleis.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind vier Oxydationsstufen des Bleis bekannt; das Suboxyd, das Oxyd, das Sesquioxyd und Superoxyd,[1] deren Zusammensetzung sich aus der folgenden Tabelle ergiebt. Ausserdem existirt eine Verbindung des Oxyds mit Superoxyd, die Mennige.

	Formel.	Blei.	Sauerstoff.	Blei.	Sauerstoff.
Bleisuboxyd	Pb_2O	100	3,862	96,28	3,72
Bleioxyd. . .	PbO	100	7,725	92,83	7,17
Bleisesquioxyd	Pb_2O_3	100	11,587	89,62	10,38
Bleisuperoxyd	PbO_2	100	15,450	86,62	13,38

Bleisuboxyd. Formel: Pb_2O. — Aequivalent: 215,12 oder 2689; in 100: Blei 96,28, Sauerstoff 3,72.

Die graue Haut, welche sich auf dem Blei erzeugt, wenn es an der Luft liegt, und besonders, wenn es geschmolzen wird, ist, nach Berzelius, das Bleisuboxyd.

Das reine Suboxyd ist zuerst von Dulong dargestellt worden. Man erhält es, als Rückstand, in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd in einer Retorte, im Oelbade, bis auf ohngefähr 300° C. Es entweichen hierbei, nach Pelouze, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas in dem Volumenverhältnisse von 3 : 1, woraus sich die angegebene Zusammensetzung ergiebt:

$$2(PbO, C_2O_3) \text{ geben } Pb_2O \text{ und } 3\,CO_2 \text{ und } CO.$$

Man hielt früher das Bleisuboxyd für ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, aber das auf letzt angeführte Weise vorsichtig bereitete Präparat ist kein solches Gemenge, indem weder Quecksilber aus demselben Blei auflöst, noch eine siedende Auflösung von Bleizucker, bei Ausschluss von Luft, Bleioxyd daraus aufnimmt. Die Säuren zerlegen das Suboxyd in Oxyd und Blei, und Erhitzung bis zum schwachen Rothglühen bewirkt dieselbe Zerlegung. Mit Wasser befeuchtet verwandelt es sich unter Sauerstoffabsorption sehr rasch und unter beträchtlicher Erwärmung in weisses Bleioxydhydrat.

Bleioxyd. Formel: PbO. — Aequivalent: 111,56 oder 1394,5; in 100: Blei 92,83, Sauerstoff 7,17.

Das Bleioxyd zeigt, je nach der Art und Weise seiner Darstellung, ein verschiedenes Aeussere und namentlich eine verschiedene Farbe. Es kann gelb, roth und farblos erhalten werden; man redet deshalb wohl von verschiedenen isomeren Modificationen desselben, möglich indess, dass die Verschiedenheit durch Dimorphie und Amorphie bedingt ist.

Durch Glühen des reinen salpetersauren Bleioxyds bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure gewinnt man das Bleioxyd als ein schön gelbes Pulver, welches beim Zerreiben röthlich wird. Die Operation muss in einem Platintiegel ausgeführt werden, da das Oxyd Porzellantiegel stark angreift. Um die Spuren von Platin zu entfernen, welche es, so bereitet, stets enthält, verfährt man, nach Berzelius, wie folgt: Man kocht das Oxyd mit Wasser und dem gleichen Gewichte salpetersauren Bleioxyds, bis es vollständig in ein basisches Salz verwandelt ist, behandelt dies dann mit Wasser bei Siedhitze und filtrirt die Lösung siedend heiss. Das basische Salz scheidet sich beim Erkalten als körniges Pulver aus. Den Rückstand kocht man mit der Flüssigkeit von Neuem, so lange als die Lösung beim Erkalten noch etwas ausscheidet. Einen kleinen Theil dieses basischen Salzes rührt man nun mit Wasser zu einem Brei an, und streicht damit den Platintiegel aus, in welchem die Zersetzung des übrigen Theils vorgenommen werden soll. Dieser Theil wird, feucht, stark gepresst, der entstandene Kuchen nach dem Trocknen in mehrere Stücken zertheilt und so in dem ausgetrockneten Tiegel über der Spirituslampe bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Die in der Mitte des Tiegels befindlichen Stücke von Bleioxyd sind dann vollkommen rein. Die Umwandlung in basisches Salz wird deshalb vorgenommen, weil dasselbe nicht bei der Zersetzung schmilzt, wie das neutrale Salz.

Erhöht man bei der Bereitung des Bleioxyds auf angegebene Weise die Temperatur zu sehr, so schmilzt das Oxyd und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer gelblichen oder röthlichen, leicht zerreiblichen Masse, welche aus sanft anzufühlenden glänzenden Blättchen besteht. In diesem Zustande wird das Bleioxyd Bleiglätte oder Glätte (*Lithargyrum*) genannt, und man erhält es so bei dem Abtreiben des Bleies vom Silber, wie später bei der hüttenmännischen Gewinnung des Bleies ausführlich be-

sprochen werden wird. Je nachdem die Farbe der Glätte mehr ins Weisse oder Röthlichgelbe sich hinzieht, heisst sie auch Silberglätte oder Goldglätte.

Bemerkenswerth ist, dass, nach Leblanc, das schmelzende Bleioxyd Sauerstoff absorbirt und denselben beim Erstarren entlässt. Von dieser Gasentwickelung mag wenigstens zum Theil mit die Bewegung der Theilchen abhängig sein, welche man beim Erstarren grösserer Mengen von Glätte wahrnimmt. Um die röthliche Glätte zu erhalten, welche besser verkäuflich ist als die gelbe, lässt man, nach Leblanc, das geschmolzene Oxyd in konische Gefässe von Gusseisen fliessen, welche 36 Liter fassen, und darin langsam erkalten. Die Oberfläche nimmt dann eine feste Form an und wird gelb, aber sie wird nach einiger Zeit durchbrochen und die ganze Masse schwillt auf zu erstarrten rothen Schuppen. Was gelb blieb, sondert man ab. Nach Mitscherlich tritt die Glätte bei manchen Hüttenprocessen in bestimmbaren Krystallen auf, welche Rhombenoctaëder sind. Marx fand die Glätte, welche auf dem Treibheerde zurückgeblieben, in durchsichtigen sechsseitigen gelben Tafeln krystallisirt.

Wird Blei auf dem Heerde eines Flammenofens erhitzt, so verwandelt es sich zuerst in die Bleiasche (das Suboxyd), bald aber in gelbes Bleioxyd. Das auf diese Weise erhaltene, durch Zerreiben und Abschlämmen gereinigte Bleioxyd kommt und kam besonders früher, unter dem Namen Massicot in den Handel und wurde, ehe das Chromgelb bekannt war, als gelbe Farbe angewandt. Auch bei der Darstellung von Massicot muss natürlich eine zu hohe Temperatur vermieden werden, damit das Oxyd nicht schmelze und dadurch in Glätte umgewandelt werde. — Durch Erhitzen von Bleiweiss (kohlensaurem Bleioxyd) auf einer Eisenplatte erhält man ebenfalls schön gelbes Bleioxyd (Mohr).

Vermischt man eine siedende Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd) mit einer siedenden Lösung von Kalihydrat, so scheidet sich beim Erkalten Bleioxyd in gelblichen glänzenden Flittern von der Form der Glätte aus (Winkelblech). Aehnliche Blättchen erhält man, nach Brendecke, wenn man zu Kalkwasser, das auf 80° C. erwärmt ist, unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung tröpfelt, bis sich Krystallschuppen zeigen, dann noch ein wenig mehr zusetzt und hierauf erkalten lässt. Die Blättchen sind gelblichweiss, silberglänzend und lassen sich wie Talk anfühlen, werden beim Erhitzen dunkler, nehmen aber nach dem Erkalten die frühere Farbe an. — Erhitzt man, nach Payen, 100 Vol. einer gesättigten Auflösung von drittelessigsaurem Bleioxyd mit 50 Vol. Wasser zum Sieden, setzt hierauf 50 Vol. Wasser von 80° C. und 8 Vol. Ammoniakflüssigkeit hinzu und erwärmt im Wasserbade, so scheiden sich ebenfalls silberglänzende Blättchen des Oxyds ab. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Sonnenlichte, entstehen in einer mit Ammoniak übersättigten Bleizuckerlösung dergleichen Blättchen des Oxyds, jedoch können sich in diesem Falle schwerere Krystallkörner von

Oxydhydrat beimengen (Behrens, Payen). — Sehr leicht erhält man endlich das Oxyd in dieser Form, wenn man Bleioxyd in concentrirter siedender Kalilauge löst und die Lösung erkalten lässt. Aus einer verdünnten Lösung von Bleioxyd in Alkalilauge scheidet sich, beim Erkalten oder wenn dieselbe an der Luft allmälig Kohlensäure anzieht, das Oxyd in ausgebildeten farblosen Krystallen aus (Mitscherlich). Mit den gelblichen Krystallen erhält man aus der concentrirten Lösung auch rothe Krystalle, welche ebenfalls reines Bleioxyd sind, indem sie sich in Essigsäure vollständig lösen. In grösserer Menge kann man dies rothe Oxyd darstellen, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Lösung eines Bleisalzes hinzugiebt und die breiige Masse einige Zeit im Kochen erhält. Das entstandene rothe Pulver ist durch Abschlämmen leicht rein zu erhalten (Mitscherlich). Calvert erhielt aus einer bei Siedehitze bereiteten Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge von ohngefähr 1,4 specif. Gew. beim Erkalten rosenrothe Krystalle von Bleioxyd, die ein orangefarbenes Pulver gaben und die von verdünnter Salpetersäure schwierig gelöst wurden. Löst man, nach Becquerel, Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat, lässt man die geschmolzene Masse langsam erkalten und zieht man sie dann mit Wasser aus, so bleibt das Bleioxyd in Würfeln und quadratischen Tafeln zurück, und kocht man Bleioxydhydrat mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge Alkalilauge, so verwandelt es sich in krystallinisches wasserfreies Oxyd (Fremy).

Das Hydrat des Bleioxyds wird als weisses Pulver erhalten durch Fällen einer Bleisalz-Lösung mit Kali- oder Natron-Lauge und Digestion des Niederschlages mit etwas überschüssiger Lauge. Auch entsteht es beim Eingiessen einer Auflösung von Bleizucker in Ammoniakflüssigkeit, und kann auf diesem Wege, wie oben erwähnt, in Krystallen auftreten. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $3PbO, HO$; es giebt über 100° C. das Wasser ab.

Das Bleioxyd zieht gepulvert und als Hydrat aus der Luft allmälig Kohlensäure an, und braust alsdann beim Uebergiessen mit Säuren auf. Es löst sich ein wenig in Wasser auf und ertheilt diesem eine alkalische Reaction. Die Kohlensäure der Luft scheidet es sehr schnell aus der Auflösung ab, und auch die Papierfaser nimmt es beim Filtriren anfangs aus der Lösung (Yorke, Berzelius' Jahresbericht, Bd. 26, S. 194). Daher ist die Löslichkeit von mehreren Chemikern bezweifelt worden.

Das schmelzende Bleioxyd löst mit grosser Begierde Kieselsäure, und mit dieser zugleich Erden, so namentlich Kalkerde, zu einem Glase auf. Wenn man daher Bleioxyd in einem hessischen Schmelztiegel bei sehr hoher Temperatur schmilzt, so fliesst es durch den Tiegel, indem es diesen an einzelnen Stellen durchbohrt. Man bekommt durch Schmelzen von Bleioxyd in einem solchen Tiegel bisweilen beim Erkalten nicht Glätte, sondern ein farbloses Glas, was Veranlassung gab, anzunehmen,

dass die Bleiglätte halbgeschmolzenes Bleioxyd sei und dass das geschmolzene Bleioxyd ein Glas darstelle. Man weiss jetzt, dass das Bleiglas in Folge der Aufnahme von Kieselsäure, Thonerde u. s. w. aus dem Tiegel sich bildet. Dass das Bleioxyd bei der Glasfabrikation, namentlich bei der Darstellung von Krystallglas (Klingglas), Flintglas und Strass eine wichtige Rolle spielt, ergiebt sich aus dem, was Bd. II. 2, S. 506 u. s. w. bei dem Glase mitgetheilt worden ist, eben so ist schon früher erwähnt, dass es in die Flüsse für die Porzellanmalerei, in die Fayenceglasur und Töpferglasur eingeht.

Die Bleiglätte wird zur Bereitung von Firniss benutzt, indem man Leinöl oder Mohnöl mit einer geringen Menge derselben (etwa $^1/_{40}$) in hoher Temperatur digerirt, und sie wird in den Officinen vorzüglich zur Bereitung von Bleipflaster (*Emplastrum Lithargyri simplex*) und von Bleiessig angewandt. Die in den Officinen vorräthige Bleiglätte muss von fremden Metallen möglichst frei sein. Mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, muss eine Flüssigkeit erhalten werden, welche frei ist von Kupfer und Eisen, oder welche doch nur geringe Mengen davon enthält. Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak nimmt aus der Glätte das Kupferoxyd auf, und kann daher zur Reinigung derselben benutzt werden. Da die Glätte meistens in sehr fein gepulvertem Zustande in den Handel kommt, enthält sie gewöhnlich ziemlich viel kohlensaures Bleioxyd (Herzog fand einmal 11 Proc.), was ihre Anwendbarkeit für viele Zwecke sehr beeinträchtigt. Man befreit sie davon, nach Mohr, am besten dadurch, dass man sie, in Quantitäten von 8 — 10 Unzen, auf einer Eisenplatte erhitzt, bis sie mit Säuren nicht mehr aufbraust. Das durch Erhitzen von Bleiweiss auf einer solchen Platte bereitete Bleioxyd kann in manchen Fällen mit Vortheil anstatt der Glätte benutzt werden.

Das Bleioxyd ist eine starke Base, welche dem Baryt und Strontian gleicht und Salze giebt, die oft, hinsichtlich der Gestalt und der übrigen Eigenschaften, mit den Salzen dieser alkalischen Erden übereinstimmen. Das kohlensaure Bleioxyd kommt als Plumbocalcit in der Natur in der Gestalt des kohlensauren Kalkes vor, eine Isomorphie, durch welche das Bleioxyd mit den Oxyden der Magnesiagruppe verbunden ist. Die löslichen Bleioxydsalze schmecken süsslich zusammenziehend, und nicht allein sie, sondern ganz besonders auch das unlösliche kohlensaure Bleioxyd sind giftig. Die neutralen Salze sind ungefärbt, wenn die Säure derselben ungefärbt ist.

Die Auflösungen der löslichen Bleisalze verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen weisses Oxydhydrat, das sich im Ueberschusse der Fällungsmittel leicht auflöst (Unterschied von Wismuth).

Ammoniakflüssigkeit fällt weisses Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschusse. Eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Am-

moniakflüssigkeit nicht sogleich getrübt, allmälig scheidet sich basisches Salz oder Oxydhydrat aus.

Kohlensaure Alkalien erzeugen einen Niederschlag von weissem kohlensauren Bleioxyd, auflöslich in Natronlauge.

Schwefelwasserstoff bewirkt eine Fällung von schwarzem Schwefelblei, bei geringer Menge von Blei schwarzbraune Färbung. Der Niederschlag lagert sich beim Erwärmen leicht ab, es wird aber dann durch die vorhandene Säure etwas davon wieder gelöst. Besonders ist dies der Fall beim Vorhandensein von Chloriden; es kann dann selbst vollständige Wiederlösung erfolgen. Schwefelwismuth löst sich unter diesen Umständen nicht wieder (Vogel, Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 60, S. 237). In Lösungen, welche viel Salzsäure enthalten, kann durch Schwefelwasserstoff anfangs ein rother Niederschlag entstehen.

Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das sich in der kochenden Flüssigkeit löst, aus der Lösung beim Erkalten in glänzenden Schuppen auskrystallisirt.

Chromsaures Kali bringt einen Niederschlag von gelbem chromsauren Bleioxyd hervor.

Blutlaugensalz fällt weisses Blei-Eisencyanür (Ferrocyanblei).

Cyankalium fällt weisses Cyanblei, im Ueberschuss unlöslich, löslich in Salpetersäure und Essigsäure.

Salzsäure und Chloride fällen, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, weisses Chlorblei; aus sehr sauren Lösungen scheidet sich das Chlorblei in Prismen ab.

Schwefelsäure fällt weisses schwefelsaures Bleioxyd, unlöslich in Wasser und schwefelsäurehaltigem Wasser, löslich auf Zusatz grösserer Mengen von Salpetersäure. Aus dieser Lösung wird es durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure abgeschieden.

Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Bleioxyd, das vor dem Löthrohre zu einer Perle schmilzt, welche beim Erstarren krystallisirt. Der Niederschlag ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure, entsteht also nicht in Lösungen, welche viel freie Salpetersäure enthalten.

Eisen und Zink scheiden aus den Lösungen das Blei metallisch ab. Wenn man in eine Auflösung von einer Unze essigsaurem Bleioxyd in zwei Pfunden destillirtem Wasser ein Stück Zink hängt, so wird das Blei in schönen krystallinischen Blättchen gefällt, welche sich zuerst am Zink ansetzen, sich aber alsdann, von diesem ab, weiter ausbreiten und den sogenannten Bleibaum bilden.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr geben die Salze, entweder schon für sich oder mit Soda gemengt, einen gelben Beschlag und ein Bleikorn.

Den starken Basen gegenüber spielt das Bleioxyd die Rolle einer Säure, daher die Löslichkeit in Alkalien. Auch Kalkwasser und Kalkmilch lösen das Oxyd; die Lösung färbt Haare, Wolle, Nägel schwarz,

durch Bildung von Schwefelblei, und man benutzt dieselbe deshalb zum Schwarzfärben der Haare und um Baumwolle in Wolle zu entdecken. Eine Verbindung von Kalk und Bleioxyd erhält man in nadelförmigen Krystallen, wenn man Kalkmilch mit Bleioxyd kocht und die Auflösung bei Ausschluss der Luft verdampft.

Bleisesquioxyd (Bleisuperoxydul); Formel: Pb_2O_3; in 100: Blei 89,62, Sauerstoff 10,38.

Dies Oxyd ist zuerst von Winkelblech dargestellt worden. Man erhält es durch Zugeben von Natronlauge zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Vermischen dieser Flüssigkeit mit einer Lösung von Chlornatron (unterchlorigsaurem Natron) in der Kälte. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und die Ausscheidung des Oxyds beginnt nach einigen Minuten. Ein Ueberschuss von Chlornatron muss vermieden werden, weil er Veranlassung giebt zur Bildung von Superoxyd. Das Bleisesquioxyd ist ein röthlichgelbes, der Bleiglätte ähnliches Pulver, das an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und von stärkeren Säuren zerlegt wird in Oxyd und Superoxyd. Winkelblech giebt zwar an, dass es sich in Salzsäure löse, und aus der Lösung unverändert durch Alkalien fällen lasse, aber Hausmann widerspricht dem, so wie dem, dass es einen Alaun bilden könne (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 235).

Bleisuperoxyd; Formel: PbO_2; Aequivalent: 119,56 oder 1494,5; in 100: Blei 86,62, Sauerstoff 13,38.

Man erhält das Bleisuperoxyd am bequemsten durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure. Es löst sich salpetersaures Bleioxyd auf und Superoxyd bleibt ungelöst, und wird durch Behandeln mit heissem Wasser vollständig von jenem Salze befreit. Betrachtet man die Mennige als eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd, so findet bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Auflösung des Oxyds Statt; hält man die Mennige für die Verbindung von Oxyd mit Sesquioxyd, so wird zugleich das letztere in Oxyd und Superoxyd zerlegt (Pb_2O_3 giebt PbO und PbO_2).

Vermischt man eine Lösung von 4 Thln. Bleizucker mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron und leitet man durch die dünnbreiige Masse Chlorgas, so wird alles Bleioxyd in Superoxyd verwandelt, es entsteht kein Chlorblei. Man erhält $2^1/_2$ Thle. Superoxyd (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 383).

Man erhält ferner Bleisuperoxyd durch Schmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali unterhalb der Rothglühhitze und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser (siehe Mennige).

Das Bleisuperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches beim Glühen die Hälfte des Sauerstoffs entlässt. An leicht oxydirbare Körper wird der Sauerstoff von demselben schon bei gewöhnlicher oder bei wenig erhöhter Temperatur abgegeben, so dass es ein kräftiges Oxydationsmittel ist und besonders zur Umänderung organischer Verbindungen,

durch Oxydation, benutzt werden kann. Mit dem gleichen Gewichte krystallisirter Oxalsäure zusammengerieben, entstehen Wasserdampf, Kohlensäure und kohlensaures Bleioxyd; mit $^1/_8$ Zucker oder $^1/_6$ Weinsäure zusammengerieben, erfolgt Zersetzung unter Erglühen (Böttger).

Schweflige Säure wird von dem Superoxyd begierig absorbirt, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet:

$$SO_2 \text{ und } PbO_2 \text{ geben } PbO, SO_3,$$

man benutzt es deshalb, um aus einem Gasgemische, welches schweflige Säure enthält, die letztere zu entfernen, so namentlich auch bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger organischer Körper.

Bei Digestion des Superoxyds mit Ammoniakflüssigkeit entstehen Wasser, Bleioxyd und salpetersaures Ammoniak. Mit Salzsäure übergossen, bildet das Superoxyd Chlorblei und Wasser, und Chlor wird frei.

Fremy hat gefunden, dass sich das Bleisuperoxyd sehr leicht mit starken Basen verbindet. Er nennt die Verbindungen Bleisäure-Salze. Wird das Superoxyd mit einer höchst concentrirten Lösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich ganz auf. Vermischt man dann die Lösung mit sehr wenig Wasser und lässt sie im Exsiccator verdampfen, so schiesst die Verbindung: $KaO, PbO_2 + 3HO$ in farblosen Krystallen an. Nach Regnault erhält man sie, wenn man das Superoxyd in einem Silbertiegel mit einer höchst concentrirten Kalilösung so lange mässig erhitzt, bis eine herausgenommene, in wenig Wasser gelöste Probe auf Zusatz von Salpetersäure eine reichliche Ausscheidung von Superoxyd giebt, dass man dann ein wenig Wasser in den Tiegel giebt und hierauf die Lösung rasch abgiesst; beim Erkalten bilden sich die Krystalle. Vom Wasser werden die Krystalle (nach Fremy, Rhomboëder, nach Regnault, Octaëder) unter Ausscheidung von Superoxyd zersetzt. Mit Natron lässt sich eine ähnliche Verbindung darstellen. Die Lösungen beider Verbindungen fällen aus Erd- und Metalloxyd-Salzlösungen entsprechende Verbindungen (siehe Mennige). Die Neigung der Alkalien, sich mit Bleisuperoxyd zu verbinden, ist so gross, dass solche Verbindungen entstehen, wenn man Bleioxyd mit Alkalihydrat bei Zutritt der Luft anhaltend gelinde glüht (Berzelius' Jahresbericht, Bd. 24, S. 137, Bd. 25, S. 223).

Während nach diesen Versuchen das Bleisuperoxyd als Säure auftreten kann, hat Jacquelin gefunden, dass es sich mit Essigsäure zu verbinden vermag. Aus einer bei 40° C. dargestellten Lösung von Mennige in concentrirter Essigsäure (Eisessig) scheiden sich nämlich beim Erkalten Krystalle der Verbindung $PbO_2 + 3(C_4H_3O_3)$ aus, welche sich unter Essigsäure aufbewahren lassen, aber beim Trocknen und durch Wasser vollständig in Superoxyd und Essigsäure zerfallen (Journ. für prakt. Chem., Bd. 53, S. 152).

Mennige. Rothe Mennige, rothes Bleioxyd. — Wenn gelbes Bleioxyd unter Zutritt von Luft calcinirt wird, so verwandelt es sich durch

Aufnahme von Sauerstoff (ohngefähr 1,5 bis 2,5 Proc.) in ein schön rothes Oxyd, das unter dem Namen Mennige in den Handel kommt.

Die Mennige wird vorzüglich in England bereitet. Man stellt sich zuerst durch Erhitzen von sehr reinem Blei in einem Flammenofen gelbes Bleioxyd, Massicot, dar (Seite 282), verwandelt dasselbe durch Mahlen zwischen Steinen unter Wasser in ein zartes Pulver, bringt dies in flachen Blechkästen wieder auf den Heerd des Ofens und erhitzt sehr mässig (300 bis 450° C.), nämlich nicht so stark, dass Zusammensinterung oder gar Schmelzung eintreten könnte, bis das gelbe Oxyd in rothe Mennige umgewandelt ist, wonach man den Ofen verschliesst und langsam erkalten lässt, was wesentlich zur Verschönerung der Farbe beitragen soll. Soll die Farbe noch mehr ins Rothe gebracht werden, so kommt das erhaltene Product, nachdem es gemahlen, nochmals in den Ofen. Auf ähnliche Weise erhält man eine sehr schöne Mennige aus schwefelsaurem Bleioxyd (Bleiweiss).

Bei der Fabrikation der Mennige muss die Temperatur sehr sorgfältig geregelt werden, weil die Mennige bei einer Temperatur, welche nur wenig höher ist als die, wobei sie sich bildet, wieder Sauerstoff entlässt und wieder zu gelbem Oxyd wird, das ausserdem leicht schmilzt und dann nicht leicht mehr in Mennige übergeht.

In einer Fabrik in Venedig verwandelt man in einem Flammenofen von sehr schwachem Zuge an den heissen Stellen das Blei in Massicot, und dies dann an den weniger heissen Stellen, unter fortwährendem Umrühren, in Mennige (Schrötter). Man benutzt auch wohl Flammenöfen mit zwei Heerden über einander. Auf dem unteren, heisseren Heerde erfolgt die Verwandlung des Bleis in Massicot, auf dem oberen, weniger heissen, die Umwandlung des Massicot in Mennige.

Die Mennige besitzt eine rothe Farbe, die sich mehr oder weniger ins Gelbe zieht. Sie wird beim Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten die rothe Farbe wieder an. In höherer Temperatur giebt sie Sauerstoff aus und hinterlässt gelbes Bleioxyd, welches in nur wenig höherer Temperatur zu Bleiglätte schmilzt.

Mit starken Säuren, z. B. mit Salpetersäure übergossen, zerfällt die Mennige in Bleioxyd, welches sich auflöst und in braunes Bleisuperoxyd, das ungelöst bleibt. Setzt man bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure etwas Zucker zu, so erfolgt vollständige Auflösung, indem der Zucker durch den Sauerstoff des Superoxyds zersetzt wird. Concentrirte Essigsäure (Eisessig) löst die Mennige vollständig auf. Aus der Lösung scheiden sich Krystalle der Verbindung von Superoxyd mit Essigsäure aus (Seite 287). Tröpfelt man die Lösung in ammoniakalisches Wasser, so entsteht ein Niederschlag von Bleisesquioxyd (Seite 286). Verdünnte Essigsäure und Kalilauge ziehen aus der Mennige das etwa vorhandene freie Bleioxyd und kohlensaure Bleioxyd aus. Auch eine Auflösung von Bleizucker kann zur Entfernung des freien Bleioxyds benutzt werden.

Früher hielt man die Mennige für das Bleisuperoxydul: Pb_2O_3, jetzt weiss man, dass die in den Handel kommende Mennige keine constante Zusammensetzung hat. Nennen wir überschüssigen Sauerstoff den Antheil Sauerstoff, welcher zu mehr als 1 Aeq. auf 1 Aeq. Blei in der Mennige enthalten ist, welcher also bei der Darstellung der Mennige von dem gelben Bleioxyd aufgenommen wurde, so beträgt, nach den Untersuchungen von Dumas, die Menge dieses Sauerstoffs, wenn die Absorption bei der Darstellung der Mennige am wenigsten beträchtlich war, 1,76 Proc., was der Formel: Pb_4O_5 für die Mennige entspricht. Nach dieser Formel zeigten sich auch rothe Krystalle zusammengesetzt, welche zufällig in einem Mennigebrennofen entstanden waren, und welche Houton-Labillardière analysirte. Wenn aber die Absorption von Sauerstoff durch längere Dauer der Erhitzung vergrössert wird, so beträgt sie ohngefähr 2,4 Proc. vom Gewichte des gelben Bleioxyds, was eine Verbindung nach der Formel: Pb_3O_4 anzeigt.

Welche rationelle Formel kommt nun der Mennige zu? Das Verhältniss von 3 Aeq. Metall auf 4 Aeq. Sauerstoff zeigt im Allgemeinen eine Verbindung von RO mit R_2O_3 an, wie sie z. B. im Magneteisenstein bekannt ist (FeO, Fe_2O_3). Seitdem nun das Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, dargestellt ist, steht nichts entgegen, die Formel Pb_3O_4 zu schreiben: PbO, Pb_2O_3; die Formel Pb_4O_5 wird dann: $2PbO$, Pb_2O_3.

In Rücksicht darauf, dass das Bleisuperoxyd die Fähigkeit besitzt, mit Basen Verbindungen einzugehen, kann die Mennige indess auch als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd angesehen werden, und in der That, giesst man eine Auflösung von Fremy's bleisaurem Kali in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erhitzen Wasser ausgiebt und sich in rothe Mennige verwandelt. Die Formel Pb_3O_4 wird hiernach zu $2PbO$, PbO_2, die Formel Pb_4O_5 zu $3PbO$, PbO_2. Auch der Umstand, dass aus der Lösung der Mennige in Essigsäure Krystalle der Verbindung der Säure mit Superoxyd sich ausscheiden, kann für das Vorkommen von Superoxyd in der Mennige angeführt werden, indess wird dieser Grund ausgeglichen durch den Umstand, dass diese Lösung Bleisesquioxyd geben kann (Seite 288).

Da nun bei der Bereitung der Mennige die Absorption des Sauerstoffs nicht plötzlich, sondern ganz allmälig erfolgt, so kann die Mennige des Handels ein Gemisch der beiden rothen Verbindungen in den manchfaltigsten Verhältnissen darstellen und sie kann, wie leicht einzusehen, ausserdem noch gelbes Bleioxyd und durch Anziehung von Kohlensäure auch kohlensaures Bleioxyd enthalten. Die letzteren beiden lassen sich, wie oben angegeben, durch verdünnte Kalilauge u. s. w. entfernen. Dass aber aus der Mennige: Pb_4O_5 durch Kalilauge und Bleizucker kein Bleioxyd ausgezogen werden kann, beweist, dass dieselbe kein Gemenge von Pb_3O_4 mit Bleioxyd ist.

Die neuesten Untersuchungen über die Mennige sind von Mulder

(Journal für praktische Chemie, Bd. 50, S. 438) und von Jacquelain (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 151). Nach Mulder sind die meisten Mennigsorten des Handels nach der Formel: Pb_4O_5 zusammengesetzt; er erhielt nämlich bei der Behandlung derselben mit kalter verdünnter Salpetersäure am häufigsten an 25 Proc. Superoxyd. Hiermit stimmt die von mir bei der Bereitung von Allantoin gemachte Erfahrung überein, dass man nicht reines Superoxyd erhält, wenn man die Mennige als Pb_3O_4 betrachtet, und darnach mit soviel Salpetersäure behandelt, als zur Entfernung von 2 Aeq. Bleioxyd erforderlich ist. Die Formel Pb_4O_5 verlangt 26,3 Proc. Jacquelain fand in acht verschiedenen Sorten Mennige den Gehalt an überschüssigem Sauerstoff zwischen 1,166 und 2,67 Proc. schwankend. Hiernach will es scheinen, als ob noch andere, als die oben erwähnten Verbindungen des Bleioxyds mit Sesquioxyd oder Superoxyd existirten. Ein Gehalt von 2,67 Proc. an überschüssigem Sauerstoff entspricht z. B. der Formel: Pb_5O_7, das ist, $3PbO, 2PbO_2$. Ein Gehalt an überschüssigem Sauerstoff unter 1,76 Proc. kommt Verbindungen zu, welche oxydreicher sind als die Verbindung Pb_4O_5. Es versteht sich von selbst, dass bei den Untersuchungen Jacquelain's Rücksicht genommen wurde auf den Gehalt an freiem Bleioxyd und kohlensaurem Bleioxyd in der Mennige.

Schmilzt man, nach Levol, ein Gemenge aus 100 Bleioxyd — durch Erhitzen von Bleiweiss bereitet — 25 chlorsaurem Kali und 200 Salpeter (welcher nur zur Verflüssigung dient), so entsteht erst Bleisuperoxyd und dann in höherer Temperatur Mennige, welche beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt und durch Kochen mit kalihaltigem Wasser von beigemengtem Oxyde befreit werden kann. Sie ist so bereitet nach der Formel: Pb_3O_4, das ist PbO, Pb_2O_3 oder $2PbO, PbO_2$ zusammengesetzt. Auch durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer alkalischen Bleioxydlösung lässt sich, nach Levol, Mennige darstellen (1 Superoxyd, 5 — 6 salpetersaures Bleioxyd in Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur Auflösung des gefällten Hydrats versetzt). Beigemengtes Superoxyd lässt sich durch Digestion mit Oxalsäure-Lösung zersetzen, das oxalsaure Bleioxyd dann durch Kalilauge entfernen (Journal für praktische Chemie, Bd. 22, S. 38).

Man braucht die Mennige theils als Malerfarbe, theils zu vielen Zwecken, wo auch Bleioxyd angewandt werden kann, so namentlich bei der Fabrikation des Bleiglases, der Fayenceglasur, der Flüsse für Porzellanfarben. Der entweichende überschüssige Sauerstoff wirkt oft nützlich, indem er etwa vorhandenes Eisenoxydul zu Eisenoxyd, Kohle zu Kohlensäure oxydirt und dadurch zur Farblosigkeit des Glases und der Glasur beiträgt. Vorzüglich nimmt man aber die Mennige, weil sie reiner ist als die Glätte des Handels.

Die Verfälschung der Mennige mit Ziegelmehl, welche vorgekommen sein soll, wird sehr leicht an der unvollständigen Reduction derselben bei dem Behandeln vor dem Löthrohre auf der Kohle erkannt. Reine

Mennige wird dabei vollständig unter Aufbrausen zu einem Bleikorne reducirt. Verdünnte Schwefelsäure darf aus der Mennige nichts auflösen; die abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalz nicht blau gefällt werden (Eisen; blaue Färbung findet fast stets Statt), und sie darf der Ammoniakflüssigkeit keine blaue Farbe ertheilen (Kupfer).

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Schwefelblei, Bleisulfuret. Formel: PbS; in 100: Blei 86,55, Schwefel 13,45.

Der Bleiglanz (*Galena*), für die Gewinnung des Bleis das wichtigste Bleierz, ist das Bleisulfuret. Er krystallisirt in Würfeln, welche vollkommenen Metallglanz, eine bleigraue Farbe und ein specif. Gew. von 7,585 besitzen.

Durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blei in dem erforderlichen Verhältnisse erhält man dies Sulfuret als eine dunkelbleigraue, krystallinische Masse.

Die Auflösungen der Bleisalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfuret. Auch kohlensaures Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt in Folge der Bildung von Schwefelblei, deshalb schwärzen sich Gegenstände, welche mit Bleiweissfarbe angestrichen sind, sehr schnell in Localen, wo Ausdünstung von Schwefelwasserstoff stattfindet.

Das Schwefelblei ist eine Sulfobase. Es schmilzt bei Rothglühhitze und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Aus diesem Grunde findet es sich häufig in den Ofenbrüchen der Oefen, wo Bleierze verschmolzen werden, und ist dann in vollkommenen Würfeln krystallisirt. An der Luft erhitzt, werden der Schwefel und das Blei oxydirt; vor dem Löthrohr auf der Kohle behandelt, lässt sich aus demselben sehr leicht ein Korn von metallischem Blei erhalten. Concentrirte heisse Salzsäure löst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf (siehe Chlorblei); Salpetersäure erzeugt aus demselben schwefelsaures Bleioxyd und salpetersaures Bleioxyd, indem etwas Schwefel sich abscheidet; durch fortgesetzte Digestion wird auch dieser oxydirt, so dass das Resultat endlich nur schwefelsaures Bleioxyd ist.

Schmilzt man Bleisulfuret mit Blei in dem erforderlichen Verhältnisse zusammen, so entstehen die Subsulfurete: Pb_4S und Pb_2S, von denen besonders das letztere in dem Bleistein vom Verschmelzen des Bleiglanzes enthalten ist. Giebt man zu der Auflösung eines Bleioxydsalzes eine Auflösung von Kaliumpersulfuret, so scheidet sich ein blutrother Niederschlag, ein Bleipersulfuret, ab, welches aber sehr schnell schwarz wird, indem es in Sulfuret und Schwefel zerfällt.

In der Auflösung eines Bleisalzes, welche eine gewisse Menge von Salzsäure enthält, erzeugt Schwefelwasserstoff einen rothen Niederschlag, der grosse Aehnlichkeit mit dem Niederschlag von Selen hat; er ist

eine Verbindung von Chlorblei mit Schwefelblei, ein Bleichlorosulfuret (siehe unten).

Selenblei, PbSe. Selenblei findet sich besonders zu Tilkerode am Harze, begleitet von Selenquecksilber, Selenkupfer und von Schwefelblei. Es gleicht im Aeusseren dem körnigen Bleiglanz, giebt vor dem Löthrohr, indem es die Flamme blau färbt, den Selengeruch und wird zur Darstellung des Selens benutzt (siehe Selen). Das künstliche, durch Zusammenschmelzen von Blei und Selen in dem betreffenden Verhältnisse bereitete ist eine graue poröse weiche Masse.

Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorblei, Bleichlorid. Formel: PbCl; in 100: Blei 74,5, Chlor 25,5.

Blei löst sich nur sehr wenig in Salzsäure auf, indem es den Wasserstoff deplacirt und Chlorblei bildet. — Man erhält das Chlorblei durch Digestion von Bleioxyd mit Salzsäure und durch Fällen der nicht zu verdünnten Auflösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder einem auflöslichen Chloride. Beim Erhitzen von Schwefelblei mit concentrirter Salzsäure entsteht ebenfalls Chlorblei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Das Chlorblei ist in kaltem Wasser schwierig auflöslich (in 135 Thln.), etwas mehr in heissem Wasser. Salzsäurehaltiges Wasser löst es weniger als reines Wasser, aber concentrirte Salzsäure nimmt es in grösserer Menge auf. Aus heissbereiteten Auflösungen krystallisirt es in nadelförmigen Krystallen, die oft eine sehr bedeutende Länge haben. Weingeist von 94 Proc. löst es nicht, — was in manchen Fällen zur Trennung des Antimonchlorids und Wismuthchlorids von Chlorblei benutzt werden kann — verdünnterer lösst es in dem Maasse reichlicher, als derselbe mehr Wasser enthält. Es schmilzt sehr leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen durchscheinenden Masse, weshalb es von den älteren Chemikern Hornblei genannt wurde. Bei mässiger Glühhitze verdampft es nicht; auf der Kohle vor dem Löthrohre giebt es einen starken weissen Rauch, der dem Antimonrauche gleicht.

Das Chlorblei verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd, damit sogenannte basische Chloride oder Oxychloride gebend. Sie können durch Zusammenschmelzen von Oxyd und Chlorid erhalten werden. — Die Verbindung: PbCl, 2PbO (Bioxychlorid) ist ein farbloses krystallinisches Mineral, welches sich zu Mendip in Somersetshire findet. — Ein wasserhaltiges Teroxychlorid, PbCl, 3PbO + 4HO, erhält man als weissen Niederschlag durch Vermischen einer Auflösung von Chlorblei mit Ammoniakflüssigkeit (Berzelius).

Schmilzt man ein Gemenge von 10 Thln. Bleioxyd oder Mennige mit 1 Thl. Salmiak, so entsteht, unter Abscheidung von metallischem Blei, ein sehr basisches Chlorblei (PbCl, 7PbO), welches beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen goldgelben Masse erstarrt. Diese Verbin-

dung führt den Namen Cassler Gelb; sie wurde besonders früher, als das Chromgelb noch nicht bekannt war, als Malerfarbe benutzt. Eine ganz ähnliche Verbindung ist die in England als Turner's Gelb bekannte gelbe Farbe. Man erhält dieselbe durch Behandeln von sehr fein gemahlener Bleiglätte mit einer Auflösung von $^1/_4$ bis $^1/_8$ Kochsalz, — wobei sich Chlorblei und Aetznatron in geringer Menge bilden, — Auswaschen der Masse mit Wasser und Erhitzen oder Schmelzen des zurückbleibenden Gemisches von Chlorblei und Bleioxyd.

Pattinsons' Bleiweiss ist das Oxychlorid: PbCl, PbO. Zur Darstellung desselben wird gemahlener Bleiglanz mit concentrirter Salzsäure erhitzt, das Schwefelwasserstoffgas in dem Schwefelofen einer Bleikammer verbrannt und so auf Schwefelsäure verarbeitet. Das entstandene Chlorblei wird, nachdem es abgewaschen, in Wasser gelöst, wobei das Schwefelsilber des Bleiglanzes zurückbleibt. Die Lösung wird nun rasch mit soviel Kalkwasser vermischt, dass dies genau die Hälfte des Chlors entzieht. Man lässt hierzu die Lösung und das Kalkwasser aus zwei Behältern ausströmen und im Momente des Ausfliessens sich treffen und mischen. Das erhaltene Präparat ist sehr locker, hat einen bräunlichen Schein, deckt aber als Farbesubstanz sehr gut. Die grosse Menge von Wasser, welche man zur Lösung des Chlorbleis und Kalks nöthig hat, so wie der Umstand, dass der Bleiglanz nicht leicht durch die Salzsäure vollständig zersetzt wird, erschweren das Verfahren (Heeren, Dingler's Polyt. Journ., Bd. 126, S. 37).

Eine Verbindung von Chlorblei mit Schwefelblei, ein Chlorosulfuret entsteht, wenn man in eine saure schwache Lösung von Chlorblei Schwefelwasserstoff in geringer Menge bringt, und wird auch erhalten durch Digestion von frisch gefälltem Schwefelblei mit einer Lösung von Chlorblei. Sie hat meistens eine gelbe Farbe und ist nach der Formel: PbCl, 3PbS zusammengesetzt; bisweilen tritt sie roth, von der Farbe des Selens auf (Seite 291).

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Chlornatrium Chlorgas und setzt man nach und nach Chlorblei hinzu, so löst sich dies, und es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche möglicherweise ein Bleisuperchlorid: $PbCl_2$ enthält (Sobrero und Selmi, Pharmac. Centralbl., 1850, S. 615).

Bromblei, Bleibromid, PbBr. — Wie das Chlorblei zu erhalten, dem es im Allgemeinen völlig gleicht. Kaltes Wasser löst es wenig, heisses löst es reichlicher; Säuren erhöhen die Löslichkeit. Aus der Lösung krystallisirt es in langen farblosen Nadeln. Es schmilzt in höherer Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. An der Luft erhitzt, giebt es weisse Dämpfe, indem ein gelbes basisches Salz, PbBr, PbO, zurückbleibt.

Jodblei, Bleijodid, PbJ. — Scheidet sich als citronengelbes Pulver aus, wenn man die Auflösung eines Bleisalzes mit einer Auflösung von Jodkalium vermischt. Man hat einen Ueberschuss sowohl von Bleisalz

als auch von Jodkalium zu vermeiden, indem bei ersterem ein gelblich weisses basisches Salz entsteht, bei letzterem ein auflösliches Doppelsalz sich bildet (siehe unten). Bringt man die Lösungen siedendheiss zusammen oder erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bis zum Sieden und filtrirt dann, so schiesst das Jodblei beim Erkalten in prächtig goldglänzenden biegsamen sechsseitigen Blättchen an.

Das Jodblei schmilzt beim Erhitzen und giebt dabei, an der Luft, Jod ab. Es bedarf 194 Thle. siedendes und 1235 Thle. kaltes Wasser, um gelöst zu werden (Dinot). Die Auflösung ist farblos.

Es sind mehrere Verbindungen des Jodbleis mit Bleioxyd (basische Salze, Oxyjodüre) gekannt. Die Verbindung, PbJ, PbO + HO bildet sich, wie schon angedeutet, wenn man Jodkaliumlösung zu überschüssiger Bleizuckerlösung bringt und den entstandenen Niederschlag mit der Flüssigkeit digerirt. Es ist ein weisses oder gelblich weisses Pulver, unlöslich in Wasser, daher von etwa beigemengtem Jodblei durch Auskochen mit Wasser zu befreien. Aus gewöhnlichem Bleiessig, der meist auf 1 Aeq. essigsaures Bleioxyd 1 Aeq. Bleioxyd enthält, wird dieselbe Verbindung erhalten. — Bei Anwendung von drittelsaurem Bleioxyd soll die Verbindung: PbJ, 2PbO + HO entstehen (Dinot), auch wenn man geschlämmtes Bleioxyd so oft mit einer Auflösung von Jodblei kocht, bis Jodblei in der Flüssigkeit bleibt (Kühn). — Aus einer siedenden Lösung von Jodblei soll Ammoniak die noch basischere Verbindung: PbJ, 3PbO + 2HO ausscheiden (Kühn), und mit Hülfe von sechstelessigsaurem Bleioxyd und Jodkalium soll sich die Verbindung: PbJ, 5PbO darstellen lassen (Dinot).

Löst man Jodblei in mässig heisser Jodwasserstoffsäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse seidenglänzende Nadeln von saurem Jodblei: HJ, PbJ ab, die im Vacuo und an der Luft Jodwasserstoffsäure entlassen, auch durch Wasser zersetzt werden.

Aus einer Auflösung von 2 Aeq. Jodblei und 1 Aeq. Jodkalium in siedendem Wasser schiessen beim Erkalten gelbe glänzende Blättchen an, welche nach der Formel: KaJ, 2PbJ zusammengesetzt sind, also ein Kalium-Bleijodid sind. Löst man dies Salz in einer Auflösung von Jodkalium, so krystallisirt beim Erkalten das Salz: 2KaJ, PbJ in weissen Nadeln (Boullay, Berzelius' Lehrbuch).

Eine Verbindung von Jodblei mit Chlorblei erhält man, nach Poggiale, wenn man Jodblei bis zur Sättigung in einer heissen Auflösung von Salmiak auflöst und die Lösung erkalten lässt. Es bildet gelbe Nadeln, der Formel PbJ, 2PbCl entsprechend, ist also Bleibichlorojodid.

Die Mutterlauge von der vorigen Verbindung liefert, nach demselben Chemiker, beim Verdunsten, weisse seidenglänzende Vegetationen eines Ammonium-Bleijodids von der Formel: AmCl, PbJ + 2HO, während Völkel, als er eine gemengte Lösung von Jodkalium und Salmiak siedend mit essigsaurem Bleioxyd vermischte, mit der Vorsicht, dass kein permanenter Niederschlag blieb, beim Erkalten ein Doppeljodid in hell-

gelben seidenglänzenden Nadeln erhielt, das nach der Formel: AmCl, 2 PbJ zusammengesetzt war. Beide Doppeljodide werden durch Wasser unter Ausscheidung von Jodblei zersetzt.

Kocht man kohlensaures Bleioxyd wiederholt mit einer Auflösung von Jodblei, so ändert es sich in die gelbe unlösliche Verbidung: PbJ, PbO, CO_2 um (Poggiale).

Fluorblei, Bleifluorid, PbFl. — Die Verbindung scheidet sich als weisses Pulver ab, wenn man zu einer Auflösung von Bleizucker Fluorwasserstoffsäure giebt. Sie löst sich wenig in Wasser, auch nicht reichlicher auf Zusatz von Flusssäure, wohl aber in Salpetersäure. Durch Behandeln mit Ammoniak wird ein löslicheres basisches Fluorid erhalten (Berzelius). — Eine Verbindung von Fluorblei mit Chlorblei: PbFl, PbCl, bildet sich, wenn eine Auflösung von Chlorblei mit Fluornatrium oder wenn eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einem aufgelösten Gemenge aus 2 Thln. Fluornatrium und 3 Thln. Kochsalz gefällt wird. Sie ist in Wasser schwer löslich.

Borfluorblei, PbFl, BFl_3. — Ein lösliches Salz, das durch Auflösen von Bleioxyd in überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung zur Syrupconsistenz in langen prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Es krystallisirt schwierig und wird sowohl durch Wasser als auch durch Weingeist theilweise zersetzt (Berzelius).

Kieselfluorblei, 3PbFl, 2 $SiFl_3$. — Sehr leicht lösliches Salz, dessen Lösung zu einer gummiartigen Masse eintrocknet (Berzelius).

Cyanblei, PbCy. Aus einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd scheiden wässerige Blausäure und Cyankalium die Verbindung als weissen Niederschlag ab, der unlöslich ist in überschüssigem Cyankalium und durch Säure leicht zersetzt wird. Wird basisch essigsaures Bleioxyd mit Zusatz von Ammoniak durch Blausäure gefällt, so ist der gelbliche Niederschlag, nach Kugler, PbCy, PbO + HO. In Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt, giebt das Cyanblei freies Cyan und Chlorblei (Liebig); bei Ausschluss der Luft geglüht, entwickelt es Stickgas und hinterlässt ein Gemenge von Blei und Kohle.

Blei-Eisencyanür, 2PbCy, FeCy. Ferrocyanblei, $Pb_2(Cy_3Fe)$. — Der gelblich weisse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in der Lösung der Bleioxyd-Salze hervorgebracht wird, ist diese Verbindung. Nach Berzelius hält sie kein Kaliumsalz zurück. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert sie Schwefelblei und eine Lösung von Wasserstoff-Eisencyanür (Ferrocyanwasserstoffsäure).

Blei-Eisencyanid, 3 PbCy, Fe_2Cy_3. Ferricyanblei. — In Wasser lösliche Verbindung.

Blei-Zinkcyanür, PbCy, 2 ZnCy. Die Verbindung wird, nach Rammelsberg, als weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Auflösung von Bleizucker mit einer Auflösung von Kalium-Zinkcyanür vermischt (Pogg. Annalen, Bd. 42, S. 114).

Rhodanblei, PbRn (Sulfocyanblei, PbC_2NS_2). Aus einer ge-

mischten Auflösung von Bleizucker und Rhodankalium scheidet sich die Verbindung allmälig in glänzenden gelben Krystallen ab. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, von siedendem wird sie zerlegt in eine saure Flüssigkeit und ein gelbes unlösliches Pulver (Liebig). Beim Erhitzen giebt das Rhodanid Schwefelkohlenstoff und Schwefel aus und hinterlässt Schwefelblei (Liebig), auch Kohle und Mellan (Rammelsberg). In Wasser suspendirt wird es allmälig vollständig durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Beim Vermischen von Bleiessiglösung mit Rhodankaliumlösung entsteht das basische Rhodanid (Oxyrhodanid): $PbRn, PbO + HO$.

Selenocyanblei, PbC_2NSe_2. Essigsaures Bleioxyd fällt aus einer Lösung von Selenocyankalium die Verbindung als citrongelben Niederschlag. Sie wird von kochendem Wasser unter geringer Zersetzung gelöst; aus der Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in schön gelben Nadeln ab (Crookes, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, Seite 177).

Mellanblei, PbC_6N_4, wird durch wechselseitige Zersetzung als weisser Niederschlag erhalten, dessen Wassergehalt, nach Gmelin, 5 Aeq. beträgt, von denen 3 Aeq. schon bei 100° C. entweichen, das vierte schwierig, das fünfte noch schwieriger zu entfernen ist.

Sauerstoffsalze der Bleioxyde.

Kohlensaures Bleioxyd. Neutrales. Formel: PbO, CO_2; in 100: Bleioxyd 83,46, Kohlensäure 16,54.

Das neutrale kohlensaure Bleioxyd kommt in der Natur in stark glänzenden, das Licht stark brechenden Krystallen vor. Die Krystallform ist die des kohlensauren Baryts und des kohlensauren Kalks als Arragonit. Es führt den Namen Weissbleierz und wird an einigen Orten zum Ausbringen des Bleis benutzt.

Als weissen Niederschlag, der aus kleinen Krystallen besteht, erhält man das neutrale kohlensaure Bleioxyd, wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Ammon mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd vermischt.

Die Fällungen, welche durch die neutralen kohlensauren Alkalien in den Lösungen der Bleioxydsalze hervorgebracht werden, sind basische Salze, sind Verbindungen von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, verschieden in der Zusammensetzung nach Concentration und Temperatur der Lösungen. Werden Lösungen gleicher Aequivalente salpetersauren Bleioxyds und kohlensauren Natrons concentrirt und kalt mit einander vermischt, so entsteht die Verbindung: $6(PbO, CO_2) + PbO, HO + HO$. Aus den verdünnten Lösungen resultirt die Verbindung: $5(PbO, CO_2) + PbO, HO$. Dieselbe wird auch aus concentrirten heissen Lösungen erhalten, während man aus verdünnten heissen Lösungen die Verbindung: $3(PbO, CO_2) + PbO, HO$ erhält. — Fällt man eine

Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, so geht etwas Natron in den Niederschlag ein, derselbe ist aber im Wesentlichen: $2(PbO, CO_2) + PbO, HO$ (H. Rose, Journal für praktische Chemie, Bd. 54, S. 24. Vergl. auch: Phillip's Pharmac. Centralbl., 1852, S. 156).

Bleiweiss, (*Cerussa*). — Das Bleiweiss, diese seit den ältesten Zeiten bekannte Substanz ist als weisse Malerfarbe ausgezeichnet wegen einer Eigenschaft, welche man den Körper oder das Deckvermögen einer Farbe nennt, nämlich wegen der Eigenschaft beim Vermischen mit Oel oder Firniss eine Masse zu geben, welche aufgestrichen einen undurchsichtigen, gut deckenden Ueberzug bildet.

Das Bleiweiss ist eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, also ein basisch kohlensaures Bleioxyd. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile wechselt, und geringe Mengen von essigsaurem Bleioxyd von metallischem Blei und schwefelsaurem Bleioxyd finden sich von der Bereitung her nicht selten darin. Ehe über die Zusammensetzung des Bleiweisses mehr gesagt wird, mag die Darstellung desselben betrachtet werden.

Man unterscheidet gewöhnlich zwei Methoden der Bleiweissfabrikation, nämlich die ältere holländische Methode und die neuere französische Methode, man kann noch eine dritte, die neueste englische Methode hinzufügen. Obgleich diese drei Methoden der Bleiweissfabrikation auf den ersten Blick sehr verschiedenartig erscheinen, so werden sie doch bei näherer Betrachtung einander sehr ähnlich, indem allen dreien derselbe chemische Process zu Grunde liegt.

Leitet man in eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, welche man sich leicht durch kalte Digestion von Bleioxyd (Bleiglätte) mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) darstellt, einen Strom Kohlensäuregas, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher Bleiweiss ist. Bei dieser Fällung wird nicht allein dasjenige Bleioxyd durch die Kohlensäure niedergeschlagen, welches über ein Aequivalent mit einem Aequivalente Essigsäure verbunden ist, sondern das Kohlensäuregas zerlegt auch noch weiter das neutrale essigsaure Bleioxyd und diese Zerlegung ist, wie Bischoff gezeigt hat, um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist. Die mit einer hinreichenden Menge von Kohlensäuregas behandelte Lösung reagirt daher sauer, indem sie neben neutralem essigsauren Bleioxyd freie Essigsäure enthält, welche in dieser Verdünnung nicht zersetzend auf das Kohlensäure-Salz wirkt. Durch Digestion mit Bleiglätte lässt sich diese saure Flüssigkeit wieder in eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd verwandeln, aus welcher durch Kohlensäure wiederum Bleiweiss gefällt werden kann.

Das eben beschriebene Verhalten des basisch essigsauren Bleioxyds gegen Kohlensäuregas und die eben beschriebene Bildung von basisch essigsaurem Bleioxyd aus neutralem Salze und Bleioxyd, sind die Basis der französischen und englischen Methode der Bleiweissfabrikation, und

in Verbindung mit dem Verhalten des metallischen Bleis gegen den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Essigsäure, auch die Basis der holländischen Methode der Bleiweissbereitung.

Bei der französischen Methode der Bleiweissfabrikation, welche auch die Methode von Clichy genannt wird, weil sie zuerst in einer zu Clichy bei Paris angelegten Fabrik in Anwendung kam, wird im Allgemeinen genau so, wie angegeben, verfahren, wird nämlich eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt und diese durch Kohlensäuregas zersetzt.

Die Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds bereitet man durch Digestion von Glätte — welche geglüht werden muss, um das kohlensaure Bleioxyd zu zerstören — mit Essig oder Bleizuckerlösung, oder durch Behandeln von metallischem Blei mit Essig bei Luftzutritt. Das Blei wird dazu geschmolzen, durch einen feinen Durchschlag in Wasser gegossen und so in die Form feiner Fäden gebracht, welche sich äusserst leicht oxydiren.

Die Kohlensäure wird meistens durch Verbrennen von Kohle (Coaks) gewonnen. Man treibt mittelst eines Gebläses Luft durch einen aufrecht stehenden Cylinder (Ofen), welcher glühende Kohlen enthält, lässt das Gemenge von Stickstoffgas und Kohlensäuregas dann durch Wasser gehen, um es zu waschen und zu kühlen, und leitet es hierauf in spiralförmig gewundene Röhren, welche auf der unteren Seite kleine Oeffnungen haben, und welche in den Bottichen liegen, worin sich die Bleilösung befindet. Das Gasgemenge geht in kleinen Blasen durch die Lösung und die Kohlensäure fällt das Bleiweiss. Wo Kohlensäuregas der Erde entströmt (z. B. aus Säuerlingen) kann dies zur Bleiweissfabrikation benutzt werden.

Nachdem die Fällung beendet ist, lässt man das gefällte Bleiweiss sich absetzen, zieht die Flüssigkeit davon ab, und wäscht es einigemal mit Wasser ab. Das Trocknen geschieht gewöhnlich auf die Weise, dass man den Brei in kleine Tiegel oder Formen von Gyps füllt, welche die Feuchtigkeit einsaugen, so dass eine Bleiweissmasse von der Form eines kleinen Kegels oder Brotes zurückbleibt, welche dann vollständig ausgetrocknet wird.

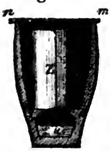
Die aus den Fällbottichen von dem Bleiweisse abgezogene Flüssigkeit, eine saure Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wird, vermischt mit dem ersten Waschwasser, wieder in eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd verwandelt, indem man sie mit Glätte digerirt, oder indem man sie wiederholt über Bleifäden giesst, die sich in grossen Fässern befinden. Von Zeit zu Zeit muss etwas Essig zugesetzt werden, da eine geringe Menge von essigsaurem Bleioxyd bei dem Bleiweisse bleibt und eine andere geringe Menge in den Abwaschwässern weggegossen wird.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass es bei der Fabrikation des Bleiweisses nach dem französischen Verfahren nicht durchaus nothwendig ist, eine

vollkommene Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd darzustellen. Nach dem englischen Verfahren der Bleiweissbereitung, welches zuerst von Benson ausgeführt worden ist, wird präparirte Bleiglätte, unter Zusatz von ohngefähr einem Procent Bleizucker, mit Wasser zu einer feuchten Masse angerührt, und dann über diese Masse, in einem Apparate, welcher mit einer Vorrichtung zum unausgesetzten Umrühren versehen ist, Kohlensäuregas geleitet, wodurch sich die Glätte äusserst schnell in ein sehr gutes Bleiweiss umändert. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass auch hier alles Bleioxyd nach und nach von dem Bleizucker in basisches Essigsäure-Salz verwandelt und dies, so wie es sich gebildet hat, dann durch Kohlensäure wieder zerlegt wird. Anstatt des Bleizuckers hat man auch mit gleichem Erfolge salpetersaures Bleioxyd angewandt.

Bei der holländischen, der ältesten Methode der Bleiweissbereitung, stellt man, wie es Fig 36 zeigt, spiralförmig gewundene, gegossene dünne Bleiplatten *z* in irdene glasirte Töpfe, auf etwa 4 Zoll über dem Boden angebrachte Vorsprünge *bb* oder Kreuzhölzer, giesst in die Töpfe schwachen Essig, welcher noch gährungsfähige oder verwesungsfähige Stoffe enthält, z. B. Bieressig oder ein Gemisch von Essig mit Bierhefe, in solcher Menge, dass der Boden 2 bis 3 Zoll hoch damit bedeckt ist (*u*), dass also die Bleiplatten davon nicht benetzt werden, bedeckt die Töpfe mit runden Bleiplatten *nm*, und bringt sie in ein Bett von Pferdemist oder Lohe, in sogenannte Loogen. Man breitet nämlich auf den Boden eines von Brettern gemachten Verschlags zuerst eine Schicht Mist aus, stellt auf diese reihenweis die Töpfe, füllt die Zwischenräume alsdann mit Mist aus, giebt eine Decke von Stroh und Mist, stellt auf diese wieder Töpfe, und fährt so fort, bis vier oder sechs Schichten von Töpfen in den Verschlag gebettet sind, worauf derselbe mit Brettern bedeckt wird. In Folge der Zersetzung (Verwesung, Gährung) des Mistes oder der Lohe erhebt sich die Temperatur in dem Verschlage sehr bald, die Bleiplatten werden durch die gleichzeitige Einwirkung der verdampfenden Essigsäure, des Sauerstoffs der Luft, deren Zutritt sich durch Canäle, welche in dem Mistbette angebracht sind, nach Belieben reguliren lässt, und der Kohlensäure, welche sich in grosser Menge aus den gährungsfähigen Stoffen des Bieressigs und aus dem sich zersetzenden Miste oder der Lohe entwickelt, in einigen Wochen bis zu grösserer oder geringerer Tiefe in Bleiweiss umgewandelt.

Fig. 36.



Das von den Spiralen, beim Aufrollen, in Gestalt schiefriger Platten abfallende Bleiweiss und die etwa vollständig in Bleiweiss verwandelten Deckplatten werden unter dem Namen Schieferweiss ohne weitere Verarbeitung in den Handel gebracht, das durch Abklopfen mit hölzernen Hämmern von den Bleiplatten erhaltene Bleiweiss wird gesiebt, mit Wasser gemahlen, geschlämmt und dann getrocknet.

Ueber die Art und Weise der Entstehung des Bleiweisses bei der

holländischen Fabrikationsmethode hat man lange Zeit eine unrichtige Ansicht gehabt. Man glaubte nämlich, dass sowohl der Sauerstoff als auch die Kohlensäure, welche zur Umwandlung des Bleis in Bleiweiss erforderlich sind, von der Zersetzung des in die Töpfe gegebenen Essigs geliefert würden. Da nun aber 4500 bis 6500 Pfd. Blei durch eine Quantität Essig, welche nicht mehr als 50 Pfund Essigsäure enthält, in Bleiweiss verwandelt werden können, so liegt es auf der Hand, dass das Blei durch die Zersetzung dieser geringen Menge von Essigsäure weder mit dem Sauerstoff, noch mit der Kohlensäure versehen werden kann. Der Sauerstoff wird aus der Luft genommen, welche hinreichend Zutritt zu dem Inneren der Loogen und Töpfe hat; die Kohlensäure stammt wie gesagt von dem verwesenden Miste oder der verwesenden Lohe und von den sich zersetzenden fremdartigen Bestandtheilen des Essigs her. Die Essigsäure, welche in Dampfgestalt an die Bleiplatte tritt, veranlasst zuerst die Bildung von Bleioxyd, mit dem sie sich zu einem basischen Salze verbindet. Dies basische Salz wird sogleich durch die vorhandene Kohlensäure, auf oft erwähnte Weise, zerlegt; es entsteht Bleiweiss. Die dadurch frei gewordene Essigsäure oder das neutrale Essigsäure-Salz veranlassen von Neuem die Bildung von Bleioxyd und basisch essigsaurem Bleioxyd, welches letztere sogleich wieder durch die Kohlensäure zersetzt wird. So geht der Process fort, bis alles Blei nach und nach in Bleiweiss umgewandelt ist. Die Essigsäure muss sich daher in dem Bleiweisse als neutrales Salz finden, was auch wirklich der Fall ist, denn das Wasser vom ersten Schlämmen kann auf Bleizucker oder auf chromsaures Bleioxyd verarbeitet werden, und der geringe Rückhalt von Bleizucker ist Ursache, dass das Bleiweiss stark zusammenhängende Massen darstellt. Bei dem durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Kohlensäure erhaltenen Bleiweisse giebt man dem Niederschlage diesen Zusammenhang nicht selten durch Zusatz von etwas Bleizucker oder durch Vermischen mit etwas Stärkegummi. Das zu den Bleiplatten in die Töpfe auch wirklich Sauerstoff und Kohlensäure dringen können, geht deutlich daraus hervor, dass aus den Töpfen die Flüssigkeit verdampft, denn man findet dieselben nach beendetem Processe meistentheils leer von Flüssigkeit.

In Süddeutschland wird das eben beschriebene holländische Verfahren der Bleiweissbereitung mit einigen Modificationen befolgt. Man hängt nämlich die Bleiplatten in ausgepichte Kästen, welche Bieressig oder ein Gemisch von Essig, Hefe und ähnlichen Stoffen enthält, bedeckt diese Kästen und heizt das Local, in welchem sie aufgestellt sind, anfangs nur sehr mässig, in den letzten Wochen aber auf 40°R. Nach ohngefähr sechs Wochen ist der Process beendet.

So verschieden auch auf den ersten Anblick die holländische Methode der Fabrikation des Bleiweisses von der französischen und englischen Methode zu sein scheint, so ähnlich ist sie diesen bei näherer Betrachtung. Bei allen drei Methoden wird basisch essigsaures Bleioxyd

gebildet und durch Kohlensäuregas zerlegt. Versuche von Pelouze haben gezeigt, dass Ameisensäure bei der Fabrikation des Bleiweisses nicht der Essigsäure substituirt werden kann, weil diese Säure mit Bleioxyd kein basisches Salz giebt. Dass bei der Bleiweissfabrikation nicht neutrales, sondern basisches kohlensaures Bleioxyd entsteht, hat, nach Barreswill, darin seinen Grund, dass neutrales kohlensaures Bleioxyd durch basisch essigsaures Bleioxyd in basisch kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. So lange also noch basisch essigsaures Bleioxyd überschüssig vorhanden ist, kann neutrales kohlensaures Bleioxyd nicht bestehen (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 116, S. 249).

Nach allen Erfahrungen besitzt das nach dem französischen Fabrikationsverfahren, also durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Kohlensäuregas dargestellte Bleiweiss nicht das Deckvermögen in demselben Grade wie das nach dem englischen und besonders das nach dem holländischen Verfahren bereitete. Man muss, um einen gleich undurchsichtigen (deckenden) Ueberzug zu erhalten, mit jenem einen Anstrich oder zwei Anstriche mehr machen. Die Ursache davon kann eine grössere Durchsichtigkeit des französischen Bleiweisses sein, abhängig von einer grobkörnigen Beschaffenheit, oder aber eine geringere Dichtigkeit, in Folge deren ein gewisses Volumen des französischen Bleiweisses mehr Oel absorbirt, als ein gleiches Volumen des holländischen Bleiweisses (Liebig). Ob diese verschiedene Beschaffenheit stets einer verschiedenen Zusammensetzung entspricht, oder ob sie nur die Folge der abweichenden Bereitungsart ist, darüber lässt sich, ohngeachtet der neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand, mit Sicherheit noch nicht entscheiden.

Nach den Untersuchungen von Mulder ist das in den Handel kommende Bleiweiss eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat in einem der folgenden drei Verhältnisse:

	Bleioxyd.
$2(PbO, CO_2) + PbO, HO$	86,27 Proc.
$5(PbO, CO_2) + 2(PbO, HO)$	85,86 „
$3(PbO, CO_2) + PbO, HO$	85,45 „

während das neutrale kohlensaure Bleioxyd aus 83,5 Bleioxyd und 16,5 Kohlensäure besteht. Bemerkt muss noch werden, dass Mulder das Hydratwasser und die Kohlensäure, beide, direct bestimmte, durch Auffangen im Chlorcalciumrohr und Kaliapparate, dass in einigen Sorten von Bleiweiss bestimmbare Mengen von Essigsäure von ihm nachgewiesen wurden, und dass das holländische Bleiweiss beim Behandeln mit schwacher Essigsäure einen Rückstand von metallischem Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei hinterliess. Dies letztere Bleiweiss war dasjenige, welches die grösste Menge Bleioxydhydrat enthielt, welches also nach der erst aufgeführten Formel zusammengesetzt war, und Mulder ist geneigt, die grössere Neigung zum Gelbwerden,

welche ein mit diesem Bleiweiss bereiteter Anstrich zeigt und welche es unvortheilhaft vor dem französischen Bleiweiss auszeichnet, diesem grösseren Gehalte an Hydrat zuzuschreiben.

Alle späteren Untersuchungen haben im Allgemeinen Mulder's Angaben bestätigt. Durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Kohlensäuregas bis zur sauren Reaction wurde ein Niederschlag erhalten, welcher beim Glühen 85,5 Proc. gab, was genau der Formel: $3(PbO, CO_2) + PbO, HO$ entspricht. Die beste Sorte eines nach der holländischen Methode bereiteten Bleiweisses gab einen Rückstand von 86,3 Proc. Bleioxyd, was mit der Formel: $2(PbO, CO_2) + PbO, HO$ genau übereinstimmt. Neutrales kohlensaures Bleioxyd konnte nur durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Ammon erhalten werden (Otto).

Hochstetter nimmt nur die Verbindung: $2(PbO, CO_2) + PbO, HO$, welche im Allgemeinen das holländische Bleiweiss ist, für die constante Verbindung des Kohlensäure-Salzes mit dem Hydrate, alle übrigen kohlensäurereichern Niederschläge für Gemenge dieser Verbindung mit Kohlensäure-Salz (Journal für praktische Chemie, Bd. 26, S. 338). Die Resultate seiner Analysen verschiedener Bleiweisssorten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zugleich mit den Resultaten einiger von Link angeführten Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Bleioxyd	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	86,72	86,5
Wasser	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	2,00	2,2
Kohlens.	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3
	99,84	99,83	100,06	99,83	100,23	100,00	100,0

1. Kremser Weiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg, 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremser Weiss. 5. Bleiweiss nach dem holländischen Verfahren von Hochstetter selbst bereitet. 6. Offenbacher Bleiweiss (Link). 7. Kremser Weiss aus Klagenfurth (Link).

Richardson untersuchte verschiedene, bei 150° C. getrocknete Bleiweisssorten mit folgenden Resultaten:

	1.	2.	3.			4.			5.
Bleioxyd	86,00	83,49	85,66	85,98	86,46	86,02	86,45	85,02	83,5
Kohlens.	13,70	15,83	13,70	13,03	13,24	13,71	12,99	14,95	16,5
	99,70	99,32	99,36	99,01	99,70	99,73	99,44	99,97	100,00

Das Bleiweiss Nr. 1. war nach dem französischen Verfahren bereitet, nämlich aus einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd durch Kohlensäure gefällt; Nr. 2. war sogenanntes Kremser Weiss; die Bleiweisse unter Nr. 3. waren in Berlin nach dem neueren englischen Verfahren; die unter Nr. 4. waren nach der holländischen Methode, aber von verschiedenen Fabrikanten dargestellt. 5. Neutrales Salz.

Auch von **Phillips** sind mit ähnlichen Resultaten verschiedene Bleiweisssorten untersucht worden (Pharm. Centralbl., 1850, S. 156).

Die Ansicht, welche man früher hatte, dass nämlich das nach dem französischen Verfahren bereitete Bleiweiss neutrales kohlensaures Bleioxyd, hingegen das nach dem holländischen Verfahren dargestellte Bleiweiss basisch kohlensaures Bleioxyd sei, ist also als unrichtig widerlegt. Das holländische Bleiweiss ist reicher an Bleioxyd als das französische oder letzteres kann wenigstens reicher an kohlensaurem Bleioxyd sein, wenn das Einleiten von Kohlensäuregas lange fortgesetzt wurde (siehe oben Barreswill).

Viele Chemiker sind der Meinung, dass das nach dem französischen Verfahren, durch Fällen einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Kohlensäuregas, erhaltene Bleiweiss krystallinisch, das nach dem holländischen und englischen Verfahren bereitete Bleiweiss aber amorph sei, und dass davon das geringere Deckvermögen jenes Bleiweisses abhänge. Das durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak erhaltene neutrale kohlensaure Bleioxyd zeigte sich unter dem Mikroskope, wenn die Auflösung bei der Fällung verdünnt war, aus Krystallen, wenn dieselbe aber concentrirt war, aus kleinen Kügelchen bestehend. Der aus einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit reinem Kohlensäuregas erhaltene Niederschlag bestand aus höchst kleinen Körnern, unter denen nur einige ebenfalls höchst kleine Krystalle wahrgenommen werden konnten, und ebenso zeigten alle die verschiedenen Bleiweisssorten nur diese Körner, welche bald mehr, bald weniger hartnäckig an einander hafteten (Otto). Auch Hochstetter fand das französische (gefällte) und das holländische Bleiweiss, beide aus Kügelchen bestehend, die bei jenem etwas grösser und durchscheinender zu sein schienen als bei diesem.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass das von den Bleiplatten in Gestalt von Schiefern sich ablösende Bleiweiss unter dem Namen Schieferweiss in den Handel kommt. Das mit einem Bindemittel, nämlich mit Bleizucker oder Gummi, angerührte und in unglasirten irdenen Töpfchen zu niederen, abgestumpften, Kegeln geformte und dann in blaues Papier eingeschlagene Bleiweis, wird Kremser Weiss genannt, und zeigt einen so bedeutenden Zusammenhang, dass es auf dem Bruche fast muschelig erscheint. Die übrigen Sorten Bleiweiss, welche entweder ebenfalls besondere Namen haben oder welche durch Nummern bezeichnet werden, stellt man durch Versetzen des reinen Bleiweisses mit verschiedenen anderen weissen Pulvern dar. Unter allen Versatzmitteln nimmt der höchst fein gemahlene Schwerspath, wegen seiner blendenden Weisse und seines bedeutenden specifischen Gewichtes, den ersten Platz ein. Louyet fand in drei verschiedenen Bleiweisssorten resp. 30, 66, 72 Proc. Schwerspath. (Vergleiche auch Dingler's Polytechnisches Journal, Band 115, S. 158). Schwefelsaures Bleioxyd wird nur ausnahmsweise da, wo es als Abfallproduct wohlfeil zu erhalten steht, als Versatzmittel angewandt;

Gyps und Kreide nur zu den allerschlechtesten Sorten, von deren Anwendung die Maler schon sehr abgekommen sind.

Die Reinheit des Bleiweisses giebt sich durch die leichte Reducirbarkeit vor dem Löthrohre auf der Kohle zu erkennen. Verbreitet sich bei der Reduction ein Geruch nach schwefliger Säure, so enthält es schwefelsaures Bleioxyd. Erfolgt nicht vollständige Reduction auf der Kohle, so kommen erdige Stoffe, wie Schwerspath, Gyps, Kreide darin vor. Schwerspath bleibt beim Bekandeln des Bleiweisses mit Salpetersäure und Wasser zurück; schwefelsaures Bleioxyd und Gyps, welche ebenfalls von verdünnter Salpetersäure nicht aufgenommen werden, können aus dem Rückstande durch concentrirte Salpetersäure entfernt und in der entstandenen Lösung erkannt werden; das schwefelsaure Bleioxyd giebt sich in dem Rückstand auch vor dem Löthrohre zu erkennen, löst sich auch in Kalilauge. Wird aus der Auflösung des Bleiweisses in verdünnter Salpetersäure oder in Essigsäure durch Schwefelwasserstoff das Blei ausgefällt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit keinen Kalk enthalten, also nicht durch kohlensaure Alkalien und durch oxalsaures Kali niedergeschlagen werden; entstände ein Niederschlag, so wäre das Bleiweiss mit Kreide versetzt. Sehr verdünnte Essigsäure löst aus einem mit Kreide versetzten Bleiweiss fast nur den Kalk auf, und verdünnte Kalilauge, welche reines Bleiweiss leicht löst, lässt den kohlensauren Kalk ungelöst. Digerirt man Bleiweiss mit Salzsäure, filtrirt die Lösung, dampft sie ein und übergiesst den Rückstand mit Weingeist, so darf dieser davon nichts lösen. War dem Bleiweiss kohlensaurer Kalk beigemengt, so geht natürlich Chlorcalcium in Lösung.

Obgleich allerdings ein mit Bleiweiss bereiteter Anstrich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas, in Folge der Bildung von Schwefelblei, geschwärzt werden kann, so ist doch das Vergelben der weissen Oelfarbe in den meisten Fällen von dem Gelbwerden des Oeles abhängig. Die Einwirkung von Licht und Luft, besonders während des Trocknens des Anstrichs, ist zur Erhaltung eines schönen Weiss unumgänglich nöthig. Dass das Oel, oder richtiger die Verbindung welche das Oel mit dem Bleioxyd bildet, vorzüglich das Gelbwerden bedingt, ergiebt sich leicht daraus, dass ein unter Zusatz von vielem Terpentinöl bereiteter Anstrich, sowie auch die mit einer Auflösung von Harzen (z. B. Dammarharz) in Terpentinöl oder mit einer Auflösung von Sandarach in Weingeist (16 Thle. Sandarach, 4 Thle. venet. Terpentin, 48 Thle. Weingeist von 90 — 92 Proc. Tralles) bereiteten Anstriche sich blendend weiss erhalten, besonders wenn dieselben zuletzt einen Ueberzug von Lack, ohne Bleiweiss, bekommen (Lüdersdorf, Ueber Anstrichfarben, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 6, S. 137 u. f.). Bei der Darstellung der weissen Oelfarbe wird das Bleiweis auf einem Präparirsteine, im Grossen auf Mühlen, mit Wasser zu einem höchst zarten Brei zerrieben, und diesem dann, unter starkem Durcharbeiten, der Firniss zugesetzt. Indem sich hierbei der Firniss mit dem Bleiweiss verbindet, scheidet sich das

Wasser aus und fliesst leicht von der fettigen Masse ab. In neuerer Zeit ist dem Bleiweiss ein bedeutender Concurrent im Zinkweiss erwachsen (siehe Zinkoxyd).

Schwefelsaures Bleioxyd. — Formel: PbO, SO_3. Aequivalent: 151,56 oder 1894,5; in 100: Bleioxyd 73,6, Schwefelsäure 26,4.

Das schwefelsaure Bleioxyd findet sich ein- und einaxig krystallisirt in der Natur (Bleivitriol; specif. Gewicht 6,17 — 6,298). Man erhält es als weissen Niederschlag, welcher aus kleinen Krystallen besteht, wenn man zu der Auflösung eines Bleioxydsalzes Schwefelsäure giebt. Als Nebenproduct wird es in Färbereien gewonnen, beim Vermischen von Alaunauflösung mit einer Auflösung von Bleizucker, behufs der Darstellung einer Auflösung von essigsaurer Thonerde.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Schwefelsäure, deshalb wirkt letztere nicht auf metallisches Blei. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, daher findet es sich in der englischen Schwefelsäure; beim Verdünnen mit Wasser wird es abgeschieden. Salpetersäure oder Salzsäure lösen es in nicht unbeträchtlicher Menge auf. Da man, bei Analysen, das Blei sehr häufig durch Schwefelsäure ausfällt, so muss dahin gesehen werden, dass die Flüssigkeit keine andere freie Säure ausser Schwefelsäure enthält. Sind daher Salpetersäure und Salzsäure vorhanden, so müssen diese durch Verdampfen, unter Zusatz von Schwefelsäure, vollständig entfernt werden. Ein grosser Ueberschuss von freier Schwefelsäure vermindert oder verhindert seine Auflöslichkeit in anderen Säuren (Wackenroder). In reichlicher Menge wird es von den Auflösungen verschiedener Ammoniaksalze aufgenommen, so namentlich von schwefelsaurem Ammon (siehe unten), essigsaurem und weinsaurem Ammon.

Beim Glühen verliert das Salz leicht einen Theil der Schwefelsäure, so dass man bei der quantitativen Bestimmung des Bleies oder des Schwefels als schwefelsaures Bleioxyd grosse Vorsicht anwenden muss (Erdmann und Marchand, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 31. S. 397). Bei Gegenwart von Kieselsäure oder Thon entlässt es in der Glühhitze leicht die Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird sehr leicht auf der Kohle vor dem Löthrohr zu Blei reducirt, unter Entweichen von schwefliger Säure. Erhitzt man schwefelsaures Bleioxyd mit Kohle, so sind die Resultate verschieden nach der Temperatur und nach der Menge der Kohle. Wird Kohle im Ueberschuss genommen und erhitzt man rasch, so resultirt das Sulfuret: PbS; bei langsamem Erhitzen entwickelt sich viel schweflige Säure und es entsteht das Subsulfuret: Pb_2S. Wird nur soviel Kohle genommen, als eben zur Desoxydation der Schwefelsäure und Reduction des Oxyds ausreicht, so resultirt reines Blei, mit einer kleineren Menge von Kohle wird Bleioxyd erhalten.

Wichtig für die hüttenmännische Gewinnung des Bleis ist auch die Wechselwirkung zwischen schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei.

Schmilzt man gleiche Aequivalente von beiden, so entweicht schweflige Säure und es scheidet sich Blei aus:

$$PbO, SO_3 \text{ und } PbS \text{ geben } 2\,SO_2 \text{ und } 2\,Pb.$$

Werden 2 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd und 1 Aeq. Schwefelblei geschmolzen, so resultiren schweflige Säure, Bleioxyd und Blei:

$$2\,(PbO, SO_3) \text{ und } PbS \text{ geben } 3\,SO_2 \text{ und } 2\,PbO \text{ und } Pb.$$

Metallisches Zink und Eisen reduciren auf nassem Wege aus dem schwefelsauren Bleioxyd metallisches Blei, das dabei im schwammigen Zustande auftritt (Seite 278). Mit kohlensauren Alkalien giebt es auf nassem oder trocknem Wege schwefelsaure Alkalien und kohlensaures Bleioxyd oder Bleioxyd. Mit einer Auflösung von chromsaurem Kali im feuchten Zustande zusammen gerieben, giebt es Chromgelb (siehe chromsaures Bleioxyd).

Man hat das schwefelsaure Bleioxyd als Surrogat für Bleiweiss empfohlen; es besitzt aber ein geringes Deckvermögen, weil es krystallinisch ist. Richardson hat indess gefunden, dass es undurchsichtig (amorph), also deckend, dargestellt werden kann, auf ähnliche Weise, wie man in England das Bleiweiss nach der Methode von Benson bereitet, nämlich dadurch, dass man zu einem dicken Gemische von Bleiglätte und Wasser, welches eine geringe Menge von Bleizucker enthält, nach und nach Schwefelsäure hinzusetzt. Das so gewonnene Product enthält einen beträchtlichen Ueberschuss an Bleioxydhydrat und kann anstatt Bleiweiss benutzt werden.

Zur Verwerthung des als Nebenproduct abfallenden schwefelsauren Bleioxyds sind manchfaltige Vorschläge gemacht worden. Dasselbe kann auf Chromgelb verarbeitet werden (siehe oben), oder aber man reducirt daraus das Blei. Die Reduction wird am besten auf ähnliche Weise, wie auf der Kohle vor dem Löthrohre bewerkstelligt, das heisst, man behandelt das Salz unter Zusatz von Kohle auf dem Heerde eines Flammenofens unter tüchtiger Bearbeitung mit eisernen Stangen (siehe Völkel, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 82, S. 64. Dingler's Polyt. Journ., Bd. 124, S. 145). — Schnedermann empfiehlt, das Salz lufttrocken mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flussspath in einem Ofen zu schmelzen (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 115, S. 440). — Auch die Reduction mittelst Zink ist ausgeführt worden.

Die Mineralien Leadhillit und Lanarkit sind Verbindungen von schwefelsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Bleioxyd; das erstere enthält auf 1 Aeq. Schwefelsäure-Salz 3 Aeq. Kohlensäure-Salz, das andere besteht aus gleichen Aequivalenten der beiden Salze.

Schwefelsaures Bleioxyd-Ammon. $AmO, SO_3 + PbO, SO_3$. Zur Darstellung des Salzes fällt man am besten eine mässig concentrirte Bleizuckerlösung mit verdünnter, im Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure, neutralisirt dann die Säure mit Ammoniak und erhitzt die Flüssig-

keit zum Sieden, wo sich Alles löst, wenn es nicht an Ammoniaksalz fehlt. Beim Erkalten schiesst das Doppelsalz in kleinen, aber scharfen glänzenden Krystallen an. Sollten sie nicht entstehen, so muss man die Flüssigkeit wieder erhitzen und Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung hinzufügen. Die Krystalle geben beim Erhitzen ein Sublimat von schwefligsaurem Ammon und werden im Wasser milchweiss, durch Zersetzung, nämlich durch Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd. (Wöhler.)

Unterschwefelsaures Bleioxyd. Durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in wässeriger Unterschwefelsäure und Abdampfen der Lösung erhält man grosse Krystalle, der Formel: $PbO, S_2O_5 + 4\,aq.$ entsprechend. Sie sind luftbeständig, leicht löslich in Wasser und haben gleiche Form mit dem correspondirenden Strontian- und Kalk-Salze. Aus der Lösung des Salzes scheidet eine, zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Ammoniak zarte Nadeln von halbsaurem Salze, ein Ueberschuss von Ammoniak ein noch weit basischeres Salz aus (Heeren).

Schwefligsaures Bleioxyd: PbO, SO_2. Ein weisses unlösliches Pulver, durch wechselseitige Zersetzung oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Bleizuckerlösung zu erhalten. Es ist wasserfrei und giebt beim Erhitzen schweflige Säure, mit Zurücklassung eines Gemenges von schwefelsaurem Bleioxyd, Schwefelblei und Bleioxyd. Man hat es als Surrogat für Bleiweis empfohlen (Richardson).

Unterschwefligsaures Bleioxyd, PbO, S_2O_2. Durch wechselseitige Zersetzung löslicher Bleioxyd- und Unterschwefligsäure-Salze, z. B. von salpetersaurem Bleioxyd und unterschwefligsaurem Kalk, zu erhalten. Ein weisser Niederschlag, in Wasser höchst wenig löslich aber löslich in den Auflösungen von unterschwefligsauren Alkalien, mit denen es Doppelsalze bildet. Beim Erhitzen schwärzt es sich; in einer Retorte erhitzt, hinterlässt es Schwefelblei und etwas schwefelsaures Bleioxyd, indem schweflige Säure entweicht; an der Luft erhitzt, verglimmt es wie Zunder.

Die Doppelsalze, welche das unterschwefligsaure Bleioxyd mit den Unterschwefligsäure-Salzen der alkalischen Basen bildet, sind von Rammelsberg untersucht worden (Pogg. Annalen, Bd. 56, S. 308).

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali. Zur Darstellung des Salzes schüttelt man das frisch gefällte Bleisalz mit einer verdünnten Lösung des Kalisalzes, wo dann beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu höchst feinen seidenglänzenden Nadeln erstarrt, die sich so dicht an einander legen, dass man die krystallinische Beschaffenheit nicht wahrnimmt. Die Mutterlauge muss durch Auspressen entfernt werden. Siedhitze ist bei der Darstellung des Salzes zu vermeiden, weil sich sonst Schwefelblei bildet. Das Salz ist nach der Formel: $2(KaO, S_2O_2) + PbO, S_2O_2 + 2HO$ zusammengesetzt und wird vom Wasser theilweis zerzetzt, indem sich das Bleisalz in glänzenden Krystallflittern ausscheidet. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali löst es leicht auf, und in dieser

Lösung zeigt Schwefelsäure das Vorhandensein von Blei erst nach einiger Zeit an, wobei natürlich gleichzeitig Schwefel niederfällt, wegen Zersetzung der unterschwefligen Säure. Schwefelsäure-Salze fällen die Lösung nicht.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron ist wie das Kalidoppelsalz zu erhalten, jedoch schwieriger rein darzustellen. (Vergl. Lenz, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40. S. 98.)

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Ammon. Wie die vorigen Salze darzustellen, aber da es leichter löslich, scheidet es sich erst beim Verdunsten der Lösung in tafelförmigen Krystallen aus, welche rhombische Säulen sind. Die Krystalle entsprechen der Formel: $2(AmO, S_2O_2) + PbO, S_2O_2 + 5HO$; sie lösen sich im Wasser unverändert, aber nach einiger Zeit trübt sich die Lösung von unterschwefligsaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen bildet sich gleichzeitig Schwefelblei.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Kalk. Aus der Lösung des Bleisalzes in einer Auflösung des Kalksalzes schlägt Weingeist das Doppelsalz krystallinisch-körnig nieder; es ist nach der Formel: $2(CaO, S_2O_2) + PbO, S_2O_2 + 4HO$ zusammengesetzt.

Das Baryt-Doppelsalz ist schwerlöslich und lässt sich durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen der Alkalidoppelsalze und des essigsauren Baryts darstellen; das Strontian-Doppelsalz kann nicht krystallisirt aus der Lösung erhalten werden; Weingeist fällt aus der Lösung eine syrupartige Masse.

Trithionsaures Bleioxyd und tetrathionsaures Bleioxyd sind in Wasser löslich, denn nach Langlois erzeugt eine schwefelsäurefreie Auflösung von thrithionsaurem Kali in Bleisalzlösungen keinen Niederschlag, und unterschwefligsaures Bleioxyd mit Jod, bei Gegenwart von Wasser behandelt, giebt eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd (Bd. II. 1, S. 314).

Pentathionsaures Bleioxyd. Die Lösung von pentathionsaurem Baryt giebt mit essigsaurem Bleioxyd nur einen geringen Niederschlag; auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht aber ein starker Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet ein kreideartiges Pulver darstellt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $PbO, S_5O_5 + 4HO$. Die Lösung der Verbindung in Salpetersäure wird indess durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr gelb, sondern schwarz gefällt, weshalb Wackenroder bemerkt, dass die Verbindung möglicher Weise $2PbO, S_2O_2 + 2HO$, also ein Unterschwefligsäure-Salz sein könne, dass nämlich das überschüssige Bleioxyd die Verbindung: S_5O_5 in $2\frac{1}{2}$ S_2O_2 umgesetzt haben könne.

Selensaures Bleioxyd: PbO, SeO_3. Ist wie das Schwefelsäure-Salz ein weisses unlösliches Pulver.

Selenigsaures Bleioxyd: PbO, SeO_2. Ein weisses in Wasser wenig lösliches Salz.

Salpetersaures Bleioxyd: PbO, NO_5. Aequivalent: 165,62 oder 2070,3; in 100: Bleioxyd 67,4, Salpetersäure 32,6.

Man bereitet das Salz durch Auflösen von Bleioxyd (Glätte) oder Bleiweiss in siedender sehr verdünnter Salpetersäure. Es krystallisirt beim Erkalten oder Eindampfen in Octaëdern mit secundären Würfelflächen, welche bisweilen durchsichtig, meistentheils aber weiss undurchsichtig sind, und welche kein Wasser enthalten. Das specifische Gewicht ist 4,4. Von Wasser bedarf das Salz bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Thle. um gelöst zu werden; in salpetersäurehaltigem Wasser ist es weit weniger löslich, und starke Salpetersäure löst es gar nicht, weshalb solche Säure auch nicht auf metallisches Blei wirkt. Bei anfangender Rothglühhitze wird das Salz zersetzt; es schmilzt und giebt Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche letztere auf diese Weise gewonnen wird (Bd. II. 1, S. 188), und hinterlässt gelbes Bleioxyd.

Es sind mehrere basische Salpetersäure-Salze des Bleioxyds gekannt. Wenn man eine Auflösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd, Bleiweiss oder mit metallischem Zink kocht, und die Lösung kochend filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten halbsaures Salz in feinen Schuppen oder Körnern aus. Nach Berzelius ist es wasserfrei: $2PbO, NO_5$, nach Pelouze und Persoz enthält es 1 Aeq. Wasser: $PbO, NO_5 + PbO, HO$). — Schlägt man eine Auflösung des neutralen Salzes in geringem Uebermaasse mit Ammoniak nieder, so resultirt drittelsaures Salz als weisses Pulver. Es enthält auf 2 Aeq. Salz 3 Aeq. Wasser, ist also $6PbO, 2NO_5 + 3HO$ oder $2(PbO, NO_5 + 2PbO) + 3HO$. Fällt man die Auflösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Ammoniak und digerirt man den Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht sechstelsaures Salz als weisses Pulver. Es enthält 1 Aeq. Wasser, ist also $6PbO, NO_5 + HO$ oder $PbO, NO_5 + 5PbO + HO$). — Sämmtliche basische Salze werden beim Erhitzen wie das neutrale Salz zersetzt, nur schmelzen sie nicht (Seite 281); die wasserhaltigen geben natürlich zuerst das Wasser aus.

Untersalpetersaures Bleioxyd, siehe salpetrigsaures Bleioxyd.

Salpetrigsaures Bleioxyd. — Die älteren Untersuchungen von Proust, Chevreul und Berzelius über das salpetrigsaure Bleioxyd sind zuerst von Peligot berichtigt und ergänzt worden. Später hat auch Bromeis über den Gegenstand gearbeitet (Peligot, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 39, S. 338. Bromeis, ebendaselbst, Bd. 72, S. 38).

Wenn man eine Auflösung von neutralem salpetersauren Bleioxyd in 15 bis 20 Thln. Wasser bei 60 bis 70°C. mit 63 Thln. sehr fein gepulverten Bleies digerirt, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein goldgelbes Salz in kleinen Schuppen anschiesst. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht, nach Peligot, der Formel: $2PbO, NO_4 + HO$, nach welcher es basisches (halbsaures) un-

tersalpetersaures Bleioxyd ist. Die Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$PbO, NO_5 \text{ und } Pb \text{ und } HO = 2PbO, NO_4 + HO,$$

und in der That entwickelt sich bei der Darstellung desselben kein Stickstoffoxydgas, wenn man die Temperatur nicht höher steigert als angegeben, während im entgegengesetzten Fall allerdings dies Gas frei wird, in Folge der weiteren Einwirkung des Bleis auf die Salzlösung.

Da die Existenz von Untersalpetersäure-Salzen mindestens zweifelhaft ist, so kann man das Salz als ein Doppelsalz von basisch (halb) salpetrigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd betrachten, entsprechend der Formel: $2PbO, NO_3 + 2PbO, NO_5 + 2HO$, und wirklich giebt das Salz bei der Zerlegung durch Baryt oder durch kohlensaure Alkalien Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Salz. Das Salz wurde zuerst von Proust dargestellt und als ein Bleioxydulsalz betrachtet, später von Berzelius für halb salpetrigsaures Bleioxyd genommen.

Das Salz reagirt alkalisch, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen giebt es Wasser und rothe salpetrige Dämpfe ohne zu schmelzen, wenn man die Temperatur allmälig steigert. Starke Säuren entwickeln daraus ebenfalls salpetrige Dämpfe. In Essigsäure getragen, löst es sich ohne Gasentwickelung zu einer gelben Lösung auf, und bringt man in diese Bleisuperoxyd, so entfärbt sie sich, indem die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt wird. Dies giebt ein einfaches Mittel ab, die Menge dieser Säure zu bestimmen. Man schüttet eine gewogene Menge des reinen Superoxyds in die Lösung und wiegt das Ungelöste wieder. 100 Thle. des Salzes lösten 42,5 bis 45,2 Thle. Bleisuperoxyd; die Rechnung, nach obiger Formel, fordert 43 Thle. — Das gelbe Salz, welches Fritzsche erhielt, durch Einleiten der beim Erhitzen von Stärkemehl mit Salpetersäure entweichenden Dämpfe in Wasser, worin Bleioxyd suspendirt war, ist, nach Gerhardt, dasselbe Salz.

Wird die verdünnte Lösung von 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. feinzertheiltem metallischen Blei oder die Lösung des vorigen Salzes mit Blei gekocht, so entsteht, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten schwere harte orangerothe Krystalle ablagern, für welche, nach Peligot, am besten die Formel: $7PbO, 2NO_4 + 3HO$ passt (Zweisiebentel untersalpetersaures Bleioxyd), die von Bromeis bestätigt ist und welche umgeändert werden kann in: $4PbO, NO_3 + 3PbO, NO_5 + 3HO$. Das Salz ist in Wasser schwieriger löslich als das vorige, verhält sich übrigens wie dies. Die Lösung in Essigsäure nimmt auf 100 Thle. Salz 27 Thle. Bleisuperoxyd auf. Bromeis erhielt, als er das Salz darstellen wollte, einmal ein der Formel: $3PbO, NO_5 + 4PbO, NO_4 + 3HO$ entsprechendes Salz [$3(4PbO, NO_3) + 2PbO, NO_5 + 6HO$?].

Kocht man die sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd

mit noch mehr metallischem Blei (über 2 Aeq.; z. B. auf 1 Thl. Salz $1^1/_2$ Thl. Blei, 50 Thle. Wasser) sehr anhaltend, so entfärbt sich die, anfangs in Folge der Bildung der vorhergehenden Salze gelbe Flüssigkeit zuletzt vollständig, und beim langsamen Erkalten scheidet sich viertel salpetrigsaures Bleioxyd: $4 PbO, NO_3 + HO$ in schwach rosenrothen seidenglänzenden Nadeln aus, beim raschen Erkalten als weisses Pulver. Es reagirt stark alkalisch und bedarf über 30 Thle. kochenden Wassers, um gelöst zu werden, weit mehr kaltes Wasser. Die Lösung in Essigsäure nimmt auf 100 Thle. Salz 49,5 Thle. Bleisuperoxyd auf. Mit Baryt zersetzt, liefert das Salz nur salpetrigsauren Baryt.

Berücksichtigt man, dass die im Vorstehenden besprochenen Salze sämmtlich gebildet werden durch Einwirkung von Blei auf eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, und dass es von dem Verhältnisse der Materialien, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur abhängt, welches Salz schliesslich entsteht, so leuchtet es ein, dass sehr leicht Gemenge dieser Salze resultiren können und dass wohl auch noch andere, als die angegebenen Salze entstehen können. So erhielt Bromeis als er die Lösung des erst angeführten Salzes einige Zeit lang mit Blei sieden liess, auf Krystallen des gelben Salzes goldgelbe Nadeln von halbsalpetrigsaurem Bleioxyd: $2 PbO, NO_3 + HO$, und durch einige Stunden anhaltendes Sieden der Lösung des orangefarbenen Salzes über Blei, concentrisch gruppirte, bald feuerrothe, bald grüne Krystalle von drittel salpetrigsaurem Bleioxyd: $3 PbO, NO_3$. Bromeis meint, dass letzteres Salz dasselbe sei, welches Péligot für ein Gemenge von gelbem und orangefarbenem genommen, weil sich das erstere durch heisses Wasser habe ausziehen lassen. Durch mehrere Tage lang anhaltendes Kochen der Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einem grossen Ueberschuss an Blei, erhielt Bromeis neben dem grünen Salze hellziegelrothe Krystalle, für welche er die Formel: $4 PbO, NO_4 + 3 PbO, NO_5 + 3 HO$ giebt [$2 PbO, NO_3 + 3 (4 PbO, NO_5) + 6 HO$?]. Der bedeutende Gehalt an Salpetersäure-Salze in dem Salze steht mit der Art und Weise seiner Bildung nicht im Einklange.

Leitet man durch die heisse Lösung des viertel salpetersauren Bleioxyds Kohlensäuregas, so werden, nach Peligot, $^3/_4$ der Base als Kohlensäure-Salz gefällt und die entstandene gelbe Lösung giebt beim Verdampfen im Vacuo leicht lösliche Krystalle von neutralem salpetrigsauren Bleioxyd: $PbO, NO_3 + HO$, welche, nach Nicklès, isomorph sind mit salpetersaurem Bleioxyd. Nach Gomès ist dies Salz ein Doppelsalz von neutralem salpetrigsauren und salpetersaurem Bleioxyd, entsprechend der Formel: $3 (PbO, NO_3) + PbO, NO_5 + 4 HO$ (Pharmaceutisches Centralblatt, 1852, S. 261).

Ueberchlorsaures Bleioxyd. Leicht lösliches in Prismen krystallisirendes Salz, durch Auflösen von Bleioxyd in wässeriger Ueberchlorsäure und Abdampfen zu erhalten (Serullas).

Chlorsaures Bleioxyd. Die, durch Auflösen von Bleioxyd in

wässeriger Chlorsäure erhaltene Lösung giebt beim Verdampfen rhombische Prismen des Salzes: $PbO, ClO_5 + HO$, welche an der Luft matt und undurchsichtig werden, sich in Wasser und Weingeist leicht lösen und, mit brennbaren Körpern gemischt, durch Schlag wie das Kalisalz detoniren. Bei 130° geht das Wasser weg; in höherer Temperatur entweichen Chlor und Sauerstoff und es bleibt ein Gemenge von Chlorblei und Superoxyd, aus welchem in noch höherer Temperatur gelbes basisches Chlorblei, $PbCl + 2PbO$, entsteht (Wächter).

Giebt man zu einer Auflösung von chlorigsaurem Baryt, welche einen grossen Ueberschuss von chloriger Säure enthält, eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, so entsteht eine reichliche Ablagerung von chlorigsaurem Bleioxyd in schwefelgelben Flittern. Das Salz wird bei 126°C. unter einer Art Explosion zerlegt; es dient zur Darstellung der chlorigen Säure (Bd. II. 1, S. 417).

Unterchlorigsaures Bleioxyd. Wenn man eine Lösung von Chlorkalk mit Salpetersäure neutralisirt und dann zu derselben salpetersaures Bleioxyd giebt, so fällt Chlorblei nieder und in der Flüssigkeit bleibt unterchlorigsaures Bleioxyd. Sie bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich aber sehr bald unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd und Entwickelung von Chlor (Berzelius' Lehrbuch).

Bromsaures Bleioxyd. Durch Auflösen von Bleiweiss in der wässerigen erwärmten Säure und Abdampfen erhält man kleine glänzende luftbeständige Krystalle von $PbO, BrO_5 + HO$. Sie sind isomorph mit dem analogen Strontiansalze, lösen sich etwas schwierig in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und werden beim Erhitzen zersetzt (Rammelsberg).

Jodsaures Bleioxyd: PbO, JO_5. In Wasser unlösliches weisses Pulver, durch wechselseitige Zersetzung zu erhalten. Giebt beim Erhitzen Jod und Sauerstoff mit Zurücklassung von Bleioxyd und Jodblei.

Ueberjodsaures Bleioxyd. Aus einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd fällt eine Auflösung von halb-überjodsaurem Natron in möglichst wenig Salpetersäure halb-überjodsaures Bleioxyd als weisses Pulver. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Salz (Benckieser).

Cyansaures Bleioxyd. Beim Vermischen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali scheidet sich das Salz in feinen Nadeln, als krystallinisches Pulver aus. Es ist löslich in kochendem Wasser.

Cyanursaures Bleioxyd. Es gelang Wöhler nur, das Salz: $3PbO, C_6N_3HO_4 + 2HO$ zu erhalten (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, Seite 247). Man bereitet es am besten durch Eintröpfeln einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd in eine siedende Lösung von Cyanursäure, mit der Vorsicht, dass diese Säure überschüssig bleibt. Es entsteht auch beim Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in siedend heisser Cyanursäure-Lösung, wobei ebenfalls viel Cyanursäure ungesättigt

bleiben muss; ferner beim Vermischen der Lösung von essigsaurem Bleioxyd und cyanursaurem Ammon; endlich wenn man siedend heisse Cyanursäure-Lösung in einen grossen Ueberschuss einer ebenfalls heissen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giesst. Das Salz bildet einen schweren krystallinischen Niederschlag, der aus mikroskopischen sehr scharfen kleinen Prismen mit schief angesetzten Endflächen besteht. Es verliert über 200° Wasser, aber bei 230° geht doch nur die Hälfte weg (1,94 Proc.), das übrige erst bei einer Temperatur, wo sich die Säure zersetzt. In Wasserstoff erhitzt, hinterlässt es metallisches Blei.

Knallsaures Zinkoxyd-Bleioxyd (zinkknallsaures Bleioxyd, Berzelius) entsteht, nach E. Davy, beim Vermischen der Lösungen von knallsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Bleioxyd. Weisses krystallinisches Pulver, das wie das Silbersalz detonirt.

$_c$Phosphorsaures Bleioxyd. Die neueste Untersuchung über die Phosphorsäure-Salze des Bleioxyds und die Verbindungen, welche dieselben mit anderen Salzen bilden, ist von W. Heintz (Pogg. Annalen, Bd. 73, S. 119 u. f.). Giebt man zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so entsteht ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag, und die darüber befindliche Flüssigkeit reagirt stark sauer. Der Niederschlag ist nach dem Glühen: $3\,PbO, {}_cPO_5$, das ist sogenanntes basisches Salz, enthält also 17,58 Proc. Phosphorsäure. Er wird von salpetersäurehaltigem Wasser ziemlich leicht, von essigsäurehaltigem gar nicht aufgelöst. Auch Kalilauge löst ihn leicht. Vor dem Löthrohre schmilzt es; die Perle erhält beim Erstarren glänzende Facetten. In Wasser suspendirt, wird er durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und auch Schwefelsäure macht, bei Digestion, die Phosphorsäure daraus frei, indem schwefelsaures Bleioxyd entsteht, jedoch ist es für diese Zersetzung zweckmässiger, das Salz zuvor in Salpetersäure zu lösen.

Giebt man zu einer kochenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd reine Phosphorsäure, so entsteht ein glänzend weisser krystallinischer Niederschlag, nach der Formel: $2\,PbO\,HO, {}_cPO_5$ zusammengesetzt, also sogenanntes neutrales Salz. Er schmilzt vor dem Löthrohre und zeigt beim Erstarren ebenfalls die Krystallisationserscheinung. Gegen Lösungsmittel verhält er sich im Allgemeinen wie das vorige Salz. Ammoniakflüssigkeit entzieht ihm bei Digestion Säure und es entsteht das vorige Salz: $3\,PbO, {}_cPO_5$.

Mischt man verdünnte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und phosphorsaurem Natron, so hat der entstehende Niederschlag keine constante Zusammensetzung, indem er ein Gemenge der beiden vorhergehenden Salze in wechselnden Verhältnissen ist. Je grösser der Ueberschuss an phosphorsaurem Natron, desto mehr ist von dem sogenannten basischen Salze in dem Niederschlage. Nach Gerhardt kann er dann ganz aus dem basischen Salze bestehen und enthält der auf umgekehrten Wege

entstehende Niederschlag salpetersaures Bleioxyd (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 224, Bd. 68, S. 286).

Wegen der Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Essigsäure kann man durch essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure vollständig selbst aus Flüssigkeiten fällen, welche freie Salpetersäure enthalten, wenn man nur das Bleisalz in hinreichender Menge zusetzt, um Essigsäure für die Salpetersäure in die Flüssigkeit zu bringen. Namentlich lässt sich aus der Salpetersäurelösung der meisten in Wasser unlöslichen Phosphorsäure-Salze, z. B. des Kalk-, Magnesia-, Mangan-Salzes u. s. w., die Phosphorsäure auf diese Weise vollständig scheiden, und aus dem geglühten Niederschlage sogar quantitativ bestimmen, da, nach Wackenroder, auch der hier entstehende Niederschlag der Formel: $3PbO, PO_5$ entspricht (Wackenroder's Anleitung zur quantitativen Analyse, S. 272). Zur Controle kann man dann den Niederschlag in Salpetersäure lösen, die Lösung mit Schwefelsäure vermischen, die Salpetersäure verdampfen und das rückständige schwefelsaure Bleioxyd mit Wasser ausziehen, um aus dieser Lösung die Phosphorsäure durch Chlorammonium-Magnesium und Ammoniak zu fällen. Zur Scheidung der Phosphorsäure aus einer Lösung des phosphorsauren Eisenoxyds in Salpetersäure lässt sich das essigsaure Bleioxyd nicht anwenden, da auf Zusatz desselben ein Theil des phosphorsauren Eisenoxyds unzersetzt gefällt wird.

Verbindungen des phosphorsauren Bleioxyds mit anderen Bleisalzen. Das phosphorsaure Bleioxyd hat grosse Neigung, mit anderen Bleisalzen, namentlich mit salpetersaurem Bleioxyd und Chlorblei, Verbindungen einzugehen. Löst man z. B. phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure, und verdampft man die Lösung, so bilden sich glänzende Krystalle von: $PbO, NO_5 + 2PbO, PO_5$, die durch Wasser zersetzt werden, und fällt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, welche freie Salpetersäure enthält, mit phosphorsaurem Natron, so enthält der Niederschlag neben phosphorsaurem Bleioxyd auch salpetersaures Bleioxyd (siehe oben).

Giesst man eine kochende Lösung von Chlorblei in eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natron, so dass letzteres Salz überschüssig bleibt, und kocht man nachher noch einige Zeit, so ist der entstandene Niederschlag eine Verbindung von phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei, der Formel: $5(3PbO, PO_5) + PbCl + HO$ entsprechend. Sie löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, schmilzt vor dem Löthrohre zu einer Perle, welche beim Erstarren krystallisirt, indem sie einen Augenblick wieder erglüht. Diese Verbindung findet sich in der Natur sechsgliedrig krystallisirt und führt die mineralogischen Namen Grünbleierz und Braunbleierz (Buntbleierz). Früher hielt man diese Mineralien für reines Phosphorsäure-Salz; Wöhler erkannte ihre wahre Zusammensetzung. Das Chlorblei ist darin nicht selten durch Fluorcalcium, das phosphorsaure Bleioxyd durch phosphorsauren Kalk vertreten, auch kann sich

Arsensäure an der Stelle der Phosphorsäure finden. — Giesst man in eine kochende Lösung von Chlorblei eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natron, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so entsteht ein im Aeusseren dem vorigen Niederschlage ähnlicher, in der Zusammensetzung aber abweichender Niederschlag. Derselbe entspricht nämlich nach dem Auskochen der Formel: $2(3PbO, PO_5) + Pb\,Cl$. Er wird beim Erhitzen, vor dem Schmelzen, gelb und giebt in höherer Temperatur Chlorblei aus, indem es sich in die vorige Verbindung umwandelt. Gerhardt giebt an, dass aus einer kochenden Lösung von Chlorblei, wenn sie unvollständig durch phosphorsaures Natron gefällt werde, die Verbindung: $2PbO\,HO, PO_5 + PbCl$ krystallinisch niederfalle (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 286).

$_b$Phosphorsaures Bleioxyd. Paraphosphorsaures Bleioxyd. Durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit paraphosphorsaurem Natron resultirt ein weisser amorpher Niederschlag: $2PbO, {}_bPO_5 + HO$ (bei 100° getrocknet). Derselbe ist löslich in Salpetersäure, Kali und paraphosphorsaurem Natron, unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure (Schwarzenberg). Kocht man den Niederschlag mit einem Ueberschuss von paraphosphorsaurem Natron, so entsteht eine körnige, in Wasser unlösliche Verbindung: $PbO\,NaO, {}_bPO_5$ (Gerhardt, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 286).

$_a$Phosphorsaures Bleioxyd. Durch Wechselzersetzung des glasigen (Graham'schen) metaphosphorsauren Natrons mit essigsaurem Bleioxyd resultirt ein Niederschlag von entsprechendem Bleisalze. — Die Lösung des krystallisirten metaphosphorsauren Natrons von Fleitmann und Henneberg giebt mit salpetersaurem Bleioxyd kleine Krystalle des entsprechenden Bleisalzes, nach der Formel: $PbO, {}_aPO_5 + HO$ zusammengesetzt. Sie zeigen häufig einen Rückhalt an Salpetersäure. — Beim Vermischen der Lösung von Fleitmann's dimetaphosphorsaurem Natron und salpetersaurem Bleioxyd scheidet sich allmälig dimetaphosphorsaures Bleioxyd aus, in deutlichen Krystallen, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind. Es ist nach der Formel: $2PbO, 2\,{}_aPO_5$ zusammengesetzt. Mit dem Ammonsalze wird es sogleich als Niederschlag erhalten. Uebergiesst man es mit einer Lösung des Ammonsalzes, so verwandelt es sich in flimmernde Kryställchen des Doppelsalzes: $PbO\,AmO, 2\,{}_aPO_5$ (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 253 und 343). — Wird Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure eingedampft und erhitzt, wie zur Darstellung der Maddrell'schen Salze, so löst sich das anfangs entstehende Salz wieder auf, aber durch allmäliges Abkühlen der klaren geschmolzenen Mischung erhält man ein Bleisalz in grossen, durchsichtigen, prismatischen Säulen. Die ganze Masse bildet meistens ein verworrenes Krystallgefüge, zusammengekittet durch die glasige Masse der überschüssigen bleihaltigen Metaphosphorsäure, welche nur schwierig durch Wasser entfernt werden kann. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht auflöslich in Säuren. Es schmilzt in starker Glühhitze, erstarrt beim Erkalten zu

einer amorphen Masse. Nach Fleitmann enthält es eine besondere Modification der Metaphosphorsäure, vielleicht Tetrametaphosphorsäure, indem es durch Wechselzersetzung mit Alkalimetallsulfureten Salze giebt, die nicht krystallisiren und welche den glasigen Salzen am ähnlichsten sind (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 353).

Phosphorigsaures Bleioxyd. Beim Vermischen der Lösungen von phosphorigsaurem Ammon und essigsaurem Bleioxyd scheidet sich das Salz: $2PbO, PO_3 + HO$ als weisses Pulver aus. Es löst sich wenig in phosphoriger Säure, leicht in kalter Salpetersäure, und wird durch heisse Salpetersäure zu Phosphorsäure-Salz oxydirt. Beim Erhitzen giebt es Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und Phosphor, mit Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes von phosphorsaurem Bleioxyd. Digerirt man das Salz mit Ammoniak, so entsteht das basische Salz: $4PbO, PO_3 + 2HO$ (H. Rose). — Sättigt man Phosphorsuperchlorür fast vollständig mit Ammoniakflüssigkeit und vermischt man die entstandene Lösung mit einer heissen Lösung von Chlorblei, so entsteht ein Niederschlag: $PbCl + 2PbO, PO_3$, aus welchem das Chlorblei durch vieles Wasser entfernt werden kann.

Unterphosphorigsaures Bleioxyd. Nach Wurtz (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 39, S. 327) erhält man durch Digestion von frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd mit verdünnter unterphosphoriger Säure und Abdampfen der filtrirten Lösung ein in Säulen oder Blättchen auftretendes Salz, der Formel: $PbO, PO + 2HO$ entsprechend. Es ist unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen giebt es entzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt es phosphorsaures Bleioxyd.

Borsaures Bleioxyd. Durch Vermischen der Lösungen von neutralem borsauren Natron und salpetersaurem Bleioxyd werden Niederschläge von basischem Bleisalze erhalten, das ist von Verbindungen des neutralen Salzes mit Oxydhydrat, die beim Auswaschen noch Borsäure verlieren. Aus kalten Lösungen gleicher Aequivalente der beiden Salze resultirt der Niederschlag: $3(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO + HO$, der beim Auswaschen sich in: $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ verwandelt. Aus heisser Lösung fällt: $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ nieder, das ausgewaschen zu: $3(PbO, BO_3 + HO) + 5(PbO, HO)$ wird.

Kalte concentrirte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und zweifach borsaurem Natron geben den Niederschlag: $(PbO, 2BO_3 + HO) + 8(PbO, BO_3 + HO)$, der durch Auswaschen zu: $PbO, BO_3 + HO$ wird, das ist zu neutralem borsauren Bleioxyd. Kalte, sehr verdünnte Lösungen geben den Niederschlag: $5(PbO, BO_3 + HO) + 4(PbO, HO)$. Heisse concentrirte Lösungen geben: $5(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$, der sich beim Auswaschen mit heissem Wasser in $3(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ verwandelt. Heisse sehr verdünnte

Lösungen geben: $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ (H. Rose, Liebig's Jahresber., 1852, S. 315).

Kieselsaures Bleioxyd. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht zu leichtflüssigen Silicaten, wie sich schon aus dem Durchlöchertwerden der hessischen Tiegel beim Schmelzen von Bleiglätte ergiebt. In Verbindung mit kieselsaurem Alkali bildet das kieselsaure Bleioxyd verschiedene Glasarten und Flüsse, so das engliche Krystallglas, das Flintglas, den Strass, die Flüsse für Porzellan- und Glas-Malerei, und das Email.

Chromsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz: PbO, CrO_3, in 100 Bleioxyd 68,9, Chromsäure 31,1 enthaltend, kommt in der Natur in prächtig rothen Krystallen vor, welche den Namen: Rothbleierz führen und welche ein orangerothes Pulver geben. Die Krystalle waren es, in denen Vauquelin das Chrom entdeckte (Seite 85). Man erhält dies neutrale Salz beim Vermischen einer Auflösung von Bleizucker mit einer Auflösung von neutralem oder zweifach-chromsaurem Kali, in Gestalt eines ausgezeichnet schön gelben Niederschlages, welcher den Namen Chromgelb führt, und welcher, wegen der Schönheit der Farbe, und weil er sich mit Bleiweiss und vielen anderen Farben, ohne verändert zu werden, vermischen lässst, fast alle früher gebräuchlichen gelben Malerfarben verdrängt hat. Zur vollständigen Zersetzung von 1 Aeq. neutralem chromsauren Kali reicht 1 Aeq. Bleizucker hin, zur Zersetzung von 1 Aeq. zweifach-chromsaurem Kali müssen 2 Aeq. Bleizucker angewandt werden (Anthon).

Die Darstellung des als Malerfarbe in den Handel kommenden Chromgelbes geschieht indess nicht immer auf angegebene Weise, sondern man verwendet dazu Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd, namentlich wenn diese als Abfallproducte, so z. B. das letztere Salz bei der Bereitung von essigsaurer Thonerde aus Alaun und Bleizucker, erhalten werden. Behandelt man nämlich die genannten beiden unlöslichen Bleisalze mit einer Auflösung von chromsaurem Kali, so bildet sich chromsaures Bleioxyd und zwar je nach der Menge des angewandten chromsauren Kalis, eine verschiedene Menge, wodurch mehr oder weniger hellgelbe Farben entstehen (Liebig). Nach Anthon können 100 Theile Chlorblei (frisch gefällt) durch 27 Thle. zweifach-chromsaures Kali (4 Aeq. durch 1 Aeq.) und 100 Thle. schwefelsaures Bleioxyd durch 25 Thle. zweifach-chromsaures Kali in citrongelbes Chromgelb umgewandelt werden. Verringert man im letzteren Falle die Menge des Chromsäure-Salzes bis höchstens auf 10 Thle., so entsteht helles Chromgelb.

Behandelt man das neutrale chromsaure Bleioxyd, das Chromgelb, in der Siedhitze mit verdünnter Kalilauge oder mit einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali, so wird, durch Entziehung der Hälfte der Chromsäure, das basisch (halb) chromsaure Bleioxyd: $2PbO, CrO_3$, gebildet, welches eine rothe Farbe besitzt und welches den Namen Chromroth führt. Wird bei diesen Behandlungen des Chromgelbes nicht die

zur Hervorbringung des rothen basischen Salzes erforderliche Menge von Kalilauge oder chromsaurem Kali angewandt, so entstehen orangenfarbene Producte, Gemenge des basischen und neutralen Salzes, welche in den manigfaltigsten Nüancen unter dem Namen Chromorange in den Handel kommen, und die man auch durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch und durch Fällen von basisch essigsaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali erhalten kann. Nach Anthon sind zur Umwandlung von 100 Thln. feurigen Chromgelbs in Chromroth 24 bis 30 Thle. Kalihydrat (das heisst eine diese Menge Kalihydrat enthaltende Menge von Kalilauge) erforderlich, während durch geringere Mengen des Alkalis beliebige Sorten von Chromorange dargestellt werden können. 55 Thle. kohlensaures Kali oder 12 bis 18 Thle. reiner Aetzkalk, zu Kalkmilch gelöscht, geben, nach demselben Chemiker, mit 100 Thln. Chromgelb ebenfalls sehr schönes Chromorange.

Eine interessante Methode zur Darstellung eines krystallinischen Chromroths, dessen Farbe fast der Farbe des Zinnobers gleich kommt, haben Liebig und Wöhler entdeckt. Man schmilzt Salpeter, trägt in denselben neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach ein, entfernt den Tiegel aus dem Feuer, ehe noch die Zersetzung des Salpeters vollständig erfolgt ist, giesst das geschmolzene Salz von dem am Boden des Tiegels befindlichen basischen Bleisalze ab, so weit es geht, und entfernt aus diesem durch möglichst schnelles Aussüssen die auflöslichen Salze. Gut bereitet ist das erhaltene Präparat prächtig roth; bei zu hoher Temperatur dargestellt ist es bräunlich, und lange Berührung mit der Salzmasse macht es gelblich.

Das basisch chromsaure Bleioxyd bildet auf Baumwolle ein ausgezeichnetes Orange, welches beständiger als das Chromgelb ist, da es nicht, wie dies, durch Alkalien verändert wird. Zur Darstellung desselben erzeugt man zuerst auf den Zeugen Chromgelb, indem man sie abwechselnd und wiederholt in Auflösungen von Bleisalz und chromsaurem Kali taucht und dann auswäscht. Hierauf erhitzt man Kalkmilch in einem Kessel und taucht, sobald dieselbe den Siedepunkt erreicht hat, das Zeug in dieselbe. Es wird sogleich orangefarben, indem der Kalk dem neutralen chromsauren Bleioxyd einen Antheil der Säure entzieht, welcher als chromsaurer Kalk in der Flüssigkeit aufgelöst wird. Bei niederer Temperatur löst Kalkwasser das chromsaure Bleioxyd vollständig auf, so dass das Zeug weiss zurückbleibt.

Das als Malerfarbe benutzte Chromgelb erhält nicht selten, wie das Bleiweiss, einen Zusatz von Schwerspath, Gyps und anderen weissen Körpern, und solche Gemische kommen bisweilen unter besonderen Namen in den Handel. Durch Vermischen von Chromgelb mit frisch gefälltem Berlinerblau wird eine grüne Farbe erzeugt (Chromgrün, grüner Zinnober.)

Behandelt man chromsaures Bleioxyd mit Salzsäure und Weingeist in der Wärme, so entstehen Chromchlorid und Chlorblei, welches letztere

in der weingeisthaltigen Flüssigkeit unlöslich ist. Auf diese Weise kann die Analyse desselben sehr schnell ausgeführt werden.

In der Chemie erleidet jetzt das neutrale chromsaure Bleioxyd eine ausgedehnte und wichtige Anwendung zur Elementaranalyse organischer Körper. Der Sauerstoff desselben verbrennt nämlich den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz, mit denen es geglüht wird, wie es der Sauerstoff des Kupferoxyds thut, zu Kohlensäure und Wasser, aber es hat vor diesem manche Vorzüge. Es ist nicht hygroskopisch in dem Zustande, in welchem man es benutzt — das ist, bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und dann gepulvert, wo es ein braungelbes Pulver darstellt — und es ist fast unentbehrlich für die Analyse chlorhaltiger Körper, weil das entstehende Chlorblei bei Rothglühhitze sich nicht verflüchtigt.

Erhitzt man das chromsaure Bleioxyd für sich über den Schmelzpunkt hinaus, so verwandelt es sich, unter Ausgabe von ungefähr 4 Proc. Sauerstoffgas, in ein Gemisch von Chromoxyd und halbchromsaurem Bleioxyd. Erhitzt man es in einem Strome Wasserstoffgas, so giebt es gegen 12 Proc. Sauerstoff ab, und es bleibt ein Gemenge von metallischem Blei und Chromoxyd. Marchand, dem wir diese Versuche verdanken, hat gezeigt, dass dies Gemenge wieder 7 Proc. Sauerstoff aufnimmt, wenn man über dasselbe, beim Erhitzen, Sauerstoffgas leitet.

Zur Bestimmung und Scheidung des Bleis. — In Bleiverbindungen, welche beim Glühen Bleioxyd hinterlassen, kann das Bleioxyd auf diese Weise quantitativ bestimmt werden. — Verbindungen, welche beim Uebergiessen und Erhitzen mit Schwefelsäure, oder Salpetersäure und Schwefelsäure, schwefelsaures Bleioxyd geben, können so analysirt werden.

Die Verbindungen des Bleioxyds mit organischen Substanzen, welche so häufig zu analysiren sind, hinterlassen, wenn sie bei Zutritt der Luft im Porzellantiegel oder Porzellanschälchen erhitzt werden (was langsam und vorsichtig geschehen muss), ein Gemenge von Blei und Bleioxyd. Man wägt das Gemenge, behandelt es mit Essigsäure, welche das Oxyd löst, decanthirt die Lösung, wäscht das Blei ab und wägt es, um es ebenfalls auf Bleioxyd zu berechnen. — Bequemer ist es, solche Verbindungen bis zur Verkohlung zu erhitzen, dann die verkohlte Masse an der Luft verglimmen zu lassen, den Tiegel von der Lampe zu nehmen, einige Krystalle von salpetersaurem Ammon in denselben zu bringen (welche schmelzen und sich in die Masse einziehen) und diese dann nochmals zu erhitzen, wonach Bleioxyd bleibt (Dulk).

100 Bleioxyd entsprechen 92,83 Blei; 100 Blei entsprechen 107,72 Bleioxyd; 100 schwefelsaures Bleioxyd entsprechen 73,56 Bleioxyd.

Aus Lösungen pflegt das Blei meistens als schwefelsaures Bleioxyd gefällt zu werden. Man verdampft die mit Schwefelsäure versetzte Lösung, wenn starke flüchtige Säuren vorhanden sind, bis zu deren Ent-

fernung, verdünnt den Rückstand mit Wasser und sammelt das schwefelsaure Bleioxyd. Das schwefelsaure Bleioxyd muss bei dem Glühen vorsichtig behandelt werden. Man schüttet davon in den Tiegel (von Porzellan oder Platin) soviel sich vom Filter bringen lässt, erhitzt diesen Antheil, legt dann das Filter oben auf und verbrennt es. Zur Sicherheit kann man einen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure in den Tiegel geben und nochmals zum mässigen Glühen erhitzen.

Auch durch oxalsaures Ammon (H. Rose) und kohlensaures Ammon kann das Blei aus Lösungen niedergeschlagen werden, wenn der Anwendung dieser Fällungsmittel nichts im Wege steht. Die Fällung mit kohlensaurem Ammon muss in der Wärme geschehen. Das oxalsaure Bleioxyd hinterlässt, im Tiegel unter Zutritt der Luft geglüht, Bleioxyd; das kohlensaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen ebenfalls in Bleioxyd. Die Anwendung einiger Tropfen Salpetersäure und wiederholtes Glühen ist zu empfehlen.

Die Trennung des Bleis, resp. Bleioxyds, von anderen Metallen oder Oxyden hat im Allgemeinen keine Schwierigkeiten. Sie ist am häufigsten durch Schwefelsäure zu bewerkstelligen und man operirt wie es oben angegeben ist. Von den Metallen, welche aus sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lässt sich natürlich das Blei auch durch Schwefelwasserstoffgas trennen und beim Vorhandensein von Oxyden welche durch Schwefelsäure, wie das Bleioxyd, Fällung erleiden, z. B. Baryt, Strontian, Kalk, muss dieser Weg der Trennung eingeschlagen werden. Wenn bei der Fällung nicht zugleich Schwefel mit niederfällt, z. B. wegen vorhandenen Eisenoxyds, so kann aus dem Gewichte des auf einem gewogenen Filter gesammelten Schwefelbleis, PbS, die Menge des Bleis oder Bleioxyds berechnet werden. 100 Schwefelblei entsprechen 86,61 Blei. Im anderen Falle muss das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. Man übergiesst das auf einem möglichst kleinen Filter gesammelte und getrocknete Schwefelblei in einem Becherglase oder einer Schale mit concentrirter Salzsäure, digerirt, setzt dann Salpetersäure hinzu und dampft zur Trockne, wodurch das Filter vollständig zerstört wird. Der Rückstand wird durch Erhitzen mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen, Schwefelsäure zugegeben, die Salpetersäure verdampft und das schwefelsaure Bleioxyd auf einem Filter gesammelt.

Bisweilen lässt sich das Blei als Chlorblei vortheilhaft von anderen Metallen trennen (Seite 318). Schwarz hat eine volumetrische Bestimmungsmethode des Bleis empfohlen. Das Blei wird als chromsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit einer Eisenchlorürlösung vom bekannten Gehalte an Eisen digerirt und der durch die Chromsäure nicht in Chlorid verwandelte Antheil des Eisenschlorürs durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt. Die Methode ist so umständlich, wie eine andere Bestimmungsmethode; sie wird deshalb wohl

selten in Anwendung kommen (Schwarz Maassanalysen. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 81, S. 94).

Hüttenmännische Gewinnung des Bleis.

Das wichtigste der Bleierze ist der Bleiglanz, das Sulfuret: PbS. Es kommt theils in sehr ausgezeichneten Krystallen, welche dem regulären Systeme angehören, theils krystallinisch, blättrig und strahlig, körnig oder derb vor, besitzt vollkommenen Metallglanz und eine dunkelbleigraue Farbe. Da der Bleiglanz ein auf nassem Wege entstandenes Erz ist, so findet er sich in den Gebirgsarten, welche sich aus Wasser abgelagert haben, und zwar in den älteren auf Lagern und Gängen. Das meiste in den Handel kommende Blei wird aus dem Bleiglanze dargestellt und da fast aller Bleiglanz Schwefelsilber enthält, so ist mit dem Ausbringen des Bleis gewöhnlich die Gewinnung des Silbers verknüpft.

Zur metallurgischen Bleiprobe werden 20 Grm. des gepulverten Bleiglanzes mit 30 Grm. schwarzem Fluss oder verkohltem Weinstein und 5 bis 6 Grm. kleinen Nägeln gemengt, dann bringt man das Gemenge in einem kleinen Tiegel zum starken Rothglühen. Der Schwefel des Bleiglanzes geht zum Theil an das Eisen, zum Theil an das Alkalimetall, es entsteht eine Schlacke, unter welcher sich metallisches Blei befindet. Nach dem Erkalten trennt man den Regulus von der Schlacke und plättet ihn mit dem Hammer aus, um zu sehen, ob sich nicht Ueberreste der Nägel darin finden, dann wägt man ihn (Regnault).

Das Weissbleierz, kohlensaures Bleioxyd: PbO, CO_2, kommt hie und da in solcher Menge vor, dass es zur Gewinnung des Bleis, welche dann in einem einfachen Reductionsprocesse besteht, benutzt werden kann.

Zur Gewinnung des Bleis aus dem Bleiglanze werden zwei sehr verschiedene Wege befolgt. Der eine Weg gründet sich auf das Verhalten des metallischen Eisens gegen Schwefelblei, der andere auf das Verhalten des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds gegen Schwefelblei in höherer Temperatur.

Erhitzt man nämlich metallisches Eisen mit Bleiglanz hinreichend stark, nämlich bis zum Schmelzen, so entsteht Schwefeleisen und das Blei wird im metallischen Zustande abgeschieden:

PbS und Fe geben FeS und Pb.

Das Eisen entzieht also dem Schwefelblei in hoher Temperatur den Schwefel. Die Methode des Ausbringens des Bleis aus dem Bleiglanze, welche sich auf dies Verhalten des Eisens zu Schwefelblei gründet, wird die Niederschlagarbeit genannt.

Erhitzt man Bleiglanz vor dem Löthrohre in der oxydirenden Flamme, so wird nach und nach aller Schwefel entfernt und es bleibt

Blei zurück. Durch den Sauerstoff der Luft wird nämlich hierbei fortwährend ein Antheil des Schwefels und Bleis zu schwefliger Säure und zu Bleioxyd oxydirt, auch schwefelsaures Bleioxyd gebildet und durch den Sauerstoff des Bleioxyds und des schwefelsauren Bleioxyds wird dann der Schwefel des noch unzersetzten Bleiglanzes in schweflige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigt. Wirken nämlich Bleioxyd oder schwefelsaures Bleioxyd in hinreichend hoher Temperatur auf Bleiglanz, so scheidet sich metallisches Blei ab:

$$2\,PbO \text{ und } PbS \text{ geben } 2\,Pb \text{ und } SO_2;$$
$$PbO, SO_3 \text{ und } PbS \text{ geben } 2\,Pb \text{ und } 2\,SO_2.$$

Ist bei diesen Zersetzungen Bleiglanz im Ueberschusse vorhanden, so entsteht ein Bleisubsulfuret: Pb_2S (Seite 291). Die Methode der Gewinnung des Bleis, welche sich auf dies Verhalten des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds gegen Schwefelblei gründet, wird die Röstarbeit genannt.

Wegen der Leichtflüssigkeit des Bleis und der bemerkbaren Verdampfung desselben im Luftstrome bei hoher Temperatur, muss bei Verhüttung der Bleierze für die Entstehung einer sehr leichtflüssigen Schlacke Sorge getragen werden, müssen also Zuschläge gemacht werden, welche die Gangart (Quarz, kohlensauren Kalk, Schwerspath, Flussspath) in eine solche verwandeln.

Die Niederschlagarbeit wird vorzüglich angewandt, wenn die Gangart des Erzes sehr quarzig ist, indem sich in solchem Falle bei der Röstarbeit viel kieselsaures Bleioxyd bildet, welches nicht auf Schwefelblei einwirkt. Der Bleiglanz wird, nachdem er von der Gangart durch Handscheidung oder durch Schlämmen möglichst vollständig befreit ist, in Schachtöfen mit metallischem Eisen (Eisengranalien, Roheisen, das man durch Eingiessen in Wasser gekörnt oder durch Pochen und Waschen von Hohofenschlacken erhalten hat) und Eisenfrischschlacken, deren Sauerstoff oxydirend auf den Schwefel des Bleiglanzes wirkt, unter einem Zusatz von Bleischlacken, welche die Verflüssigung der Gangart befödern, niedergeschmolzen. Wo der Bleiglanz zugleich Silbererz ist, setzt man bei diesem Schmelzen zugleich Abfallproducte von der Gewinnung des Silbers aus dem Blei zu (Abstrich, Heerd), so z. B. am Harze. Es resultiren drei flüssige Producte, metallisches Blei, Bleistein und Schlacke.

Fig. 37, 38 und 39 zeigen einen Bleischmelzofen. *B* ist der Schacht des Ofens, in den die Beschickung durch die Oeffnung *a* (Fig. 37 u. 38) eingeschüttet wird. *CD* ist der Heerd und Tiegel des Ofens, aus schwerem Gestübbe geschlagen; er liegt, wie man sieht, zum Theil ausserhalb des Ofens. Von *D* geht unten ein Canal ab, durch welchen der flüssige Inhalt in den Tiegel *E* (Stichtiegel) abgelassen werden kann (Fig. 39), *o* ist die Form für die Düse des Gebläses.

Die aus dem Schachte des Ofens entweichenden Gase sind genö-

thigt, ehe sie in den Schornstein *T* gelangen, einen langen Weg durch Kammern zu machen, wie es die Richtung der Pfeile in Fig. 37 zeigt.

Fig. 37.

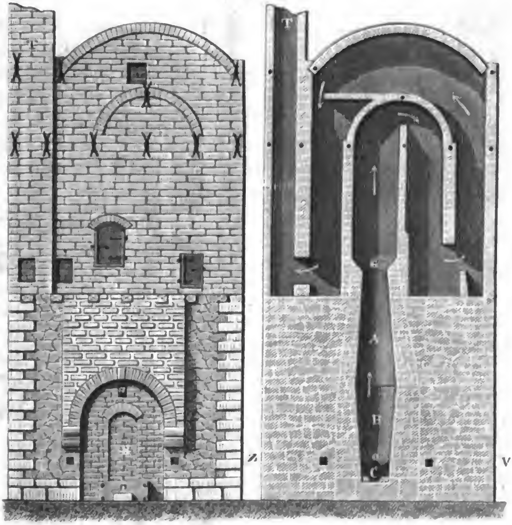


Fig. 38.

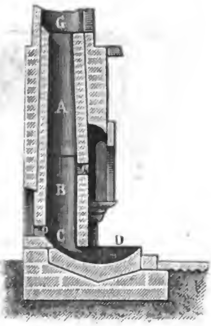
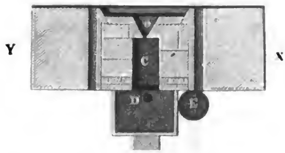


Fig. 39.



In diesen Kammern lagern sich die durch das Gebläse fortgeblasenen feinen Erztheilchen ab. Dergleichen Kammern sind indess nur nöthig, wo geschlämmtes Erz (Schlich) zum Verschmelzen kommt.

Kohlen und Erze werden in abwechselnden Schichten in den Ofen gegeben und zwar so, dass die Erze an der hinteren Seite, der Formseite, die Kohlen an der vorderen Seite, der Brustseite des Ofens nieder-

gehen. Es bildet sich dadurch beim Schmelzen, vor der Form, aus Schlacken, welche durch den Luftstrom erkaltet sind, ein Canal, die

Fig. 40.

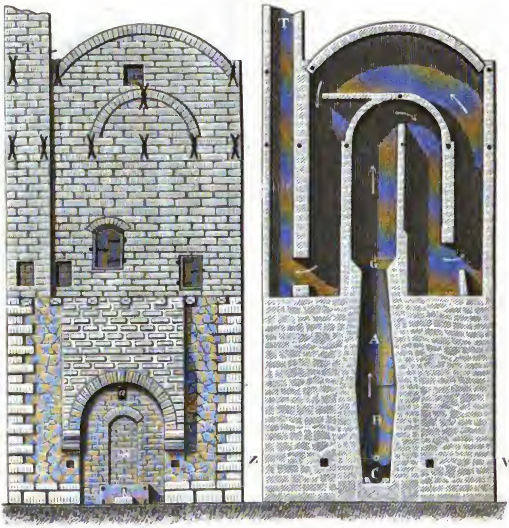
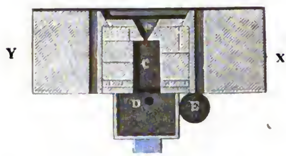


Fig. 41.



Fig. 42.



Nase, der fast in die Mitte des Ofens hineinreicht. Diese Nase veranlasst, dass die Verbrennung vorzüglich in der Mitte des Ofens erfolgt, und die Wände des Ofens geschont werden.

Die flüssigen Producte des Schmelzprocesses dringen während desselben unausgesetzt unter der Brust des Ofens hervor und sammeln sich in dem Tiegel *D* an. Die Schlacke, welche am frühesten erstarrt, wird

abgezogen. Wenn der Tiegel *D* mit Blei und Stein angefüllt ist, sticht man den Canal auf und lässt man dieselben in den Tiegel *E* fliessen. Der Canal wird dann wieder verstopft. Der auf dem Blei schwimmende Stein erstarrt weit früher als das Blei; er wird abgehoben, dann wird das Blei ausgeschöpft und in Formen gegossen, deren Gestalt sich nach der weiteren Verarbeitung richtet.

Der Stein besteht im Wesentlichen aus Schwefeleisen und Schwefelblei und enthält, wenn mit dem Bleiglanze Kupferkies vorkam, alles Kupfer als Schwefelkupfer. Er wird wiederholt in Haufen geröstet, wodurch ein grosser Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt, dann wird er mit reichen Bleischlacken und Eisengranalien, event. Abfällen bei der Silbergewinnung, verschmolzen, wodurch wiederum metallisches Blei, Stein, und Schlacke resultiren. Das Blei wird, bei diesem Verschmelzen, aus dem Schwefelblei sowohl durch das Eisen als auch durch das beim Rösten entstandene schwefelsaure Bleioxyd und Bleioxyd abgeschieden; die Schlacke enthält vorzüglich kieselsaures Eisenoxydul, entstanden durch Einwirkung der Bleischlacke auf das aus dem Schwefeleisen entstandene Eisenoxyd des gerösteten Steins; der Stein besteht wiederum aus Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelkupfer, ist aber reicher an letzterem als der erste Stein.

Fig. 43.

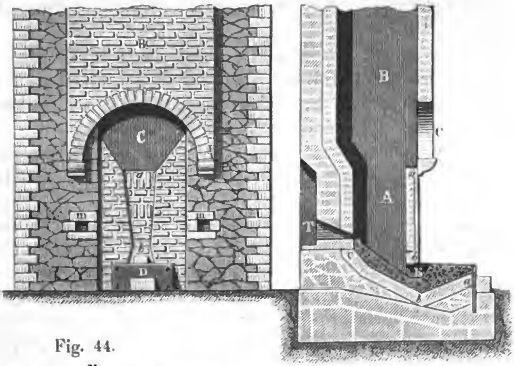
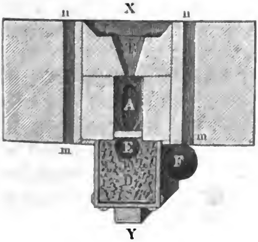


Fig. 44.



Zum Steinschmelzen wendet man einen niederen Schachtofen an, wie ihn Fig. 43 und 44 zeigen. *A* ist der Schacht, *C* die Oeffnung zum Eintragen der Beschickung, *T* die Form, *E* der Tiegel des Ofens, *F* in (Fig. 44) der äussere Tiegel, welcher mit *E* durch einen Canal in Verbindung steht.

Die Schlacke, welche sehr leicht flüssig ist, fliesst von selbst ab, oder wird abgezogen; in dem Tiegel *E* sammeln sich Blei und Stein an, welche, wenn der Tiegel gefüllt ist, nach *F* abgelassen werden, wo man den erstarrten Stein abhebt und dann das Blei ausschöpft.

Der erhaltene Stein (zweite Stein) wird auf gleiche Weise wie der erste verarbeitet, nämlich wiederholt geröstet und mit Eisen, Schlacke u. s. w. niedergeschmolzen, wodurch wiederum Blei, Schlacke und Stein resultiren. So operirt man fort, das heisst, so behandelt man den bei den Schmelzungen fallenden Stein von Neuem, bis endlich der Stein, in welchem sich alles Kupfer als Schwefelkupfer concentrirt, so kupferreich geworden ist, dass er als Kupferstein verarbeitet werden kann, um Schwarzkupfer daraus zu gewinnen.

Die Röstarbeit wird vorzugsweise bei den Bleiglanzen angewandt, deren Gangart nicht quarzreich ist. Das Verfahren ist verschieden. Man röstet den Bleiglanz (als Schlich) in einem Flammenofen und schmilzt dann entweder das geröstete Erz, welches ein Gemisch von schwefelsaurem Bleioxyd, Bleioxyd und Schwefelblei ist, in einem Schachtofen nieder, wobei Blei, Bleistein (welcher Schwefelblei, Schwefelkupfer u. s. w. enthält) und Schlacken fallen, oder aber, man lässt die Reduction des Bleis aus dem gerösteten Erze in dem Flammenofen selbst erfolgen. Weil dies letztere Verfahren das einfachere ist und weil dadurch das Wesen der Röstarbeit sehr gut verdeutlicht wird, so mag das Folgende darüber gesagt sein.

Fig. 45 und 46 zeigen den Flammenofen. *F* ist der Rost, *P* die Heizöffnung, *T* die trichterförmige Oeffnung zum Einschütten des Erzes auf die Sohle *B*, welche in der Mitte vertieft ist und welche hier durch einen Canal mit einem äussern Tiegel *G* in Verbindung steht. *ooo* sind Arbeitsöffnungen. *G* ist der Canal zum Abziehen der Dämpfe und Gase, er führt in lange Kammern, in denen sich die fortgerissenen Erztheile ablagern und das Condensirbare verdichtet.

Man wirft zunächst auf die Sohle des Ofens die Schlacken vom Bleischmelzen, bringt dieselben in Fluss und breitet sie aus, um so einen Heerd von Schlacken zu bilden, auf den das Bleioxyd nicht einwirkt, wie es geschehen würde bei einem Heerde aus Substanzen, welche freie Kieselsäure oder Kieselsäure-Verbindungen enthalten, mit denen sich das Bleioxyd vereinigen könnte. Nachdem der Heerd gebildet ist, schüttet man durch die Oeffnung im Gewölbe das Erz (als Schlich) auf den Heerd, breitet es aus und wendet es häufig, um das Rösten, das ist die Oxydation desselben zu befördern.

Wenn der Röstprocess, welcher bei Dunkelrothglühhitze ausgeführt wird, hinreichend weit vorgeschritten ist, wenn sich nämlich durch Oxydation eine hinreichende Menge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd gebildet hat, werden die Arbeitsöffnungen geschlossen und wird die Hitze rasch gesteigert, so dass nun die oft besprochene Wechselwirkung zwischen Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd auf der einen Seite

und dem noch unzersetzten Schwefelblei auf der andern Seite erfolgen kann. Es sammeln sich in der Vertiefung des Ofens metallisches Blei

Fig. 45.

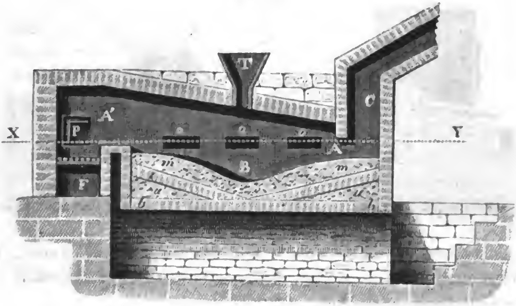
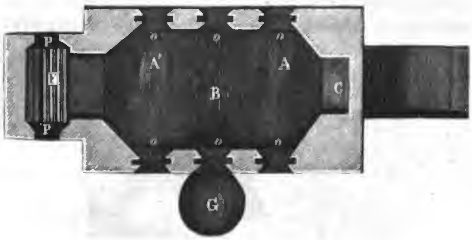


Fig. 46.



und Bleisubsulfuret (Stein) an. Das Bleisubsulfuret wird auf den Heerd zurückgeschoben und, damit es zähflüssiger werde, mit etwas Kalk beschüttet. Der Röstprocess beginnt dann von Neuem bei gemässigtem Feuer. Wenn sich so, nach abwechselndem Rösten bei niederer Temperatur und Reduction bei höherer Temperatur, die Vertiefung mit Blei, worauf Schwefelblei (Stein) schwimmt, angefüllt hat, lässt man dasselbe ab, trennt den Stein, welcher Kupfer u. s. w. enthalten kann und bringt ihn wieder in den Ofen.

Hie und da wird der Stein, welcher von der Röstarbeit fällt, in Haufen geröstet und dann unter Zusatz von passenden Schlacken in einem niedrigen Schachtofen, wie ihn Fig. 47 und 48 (s. f. S.) zeigen, niedergeschmolzen. Während des Niederschmelzens erfolgt die Wechselwirkung zwischen dem Schwefelblei und dem beim Rösten entstandenen Bleioxyd und schwefelsauren Bleioxyd; man erhält metallisches Blei, Stein und Schlacken. Blei und Stein sammeln sich in dem eisernen Tiegel *M* an.

Das auf dem einen oder dem andern der beschriebenen Wege gewonnene Blei wird Werkblei genannt. Es enthält alles Silber, das in dem

Fig. 47.

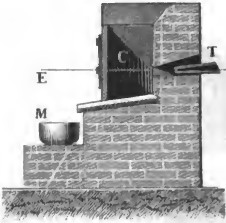
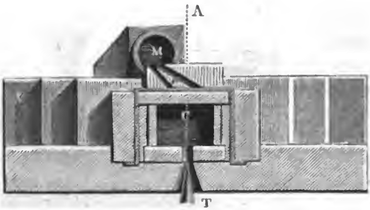


Fig. 48.



Bleiglanze vorkam, und es finden sich darin Antimon, Arsen, Kupfer, Zink und andere Metalle, welche gleichfalls als Schwefelmetalle in oder mit dem Bleiglanze vorkamen.

Die Gewinnung des Silbers aus dem Werkblei, wobei auch gleichzeitig die Abscheidung der anderen fremden Metalle erfolgt, wird durch einen Hüttenprocess bewerkstelligt, welcher das Abtreiben heisst.

Fig. 49.

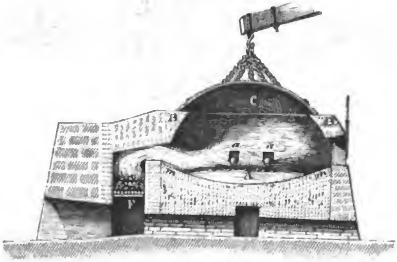
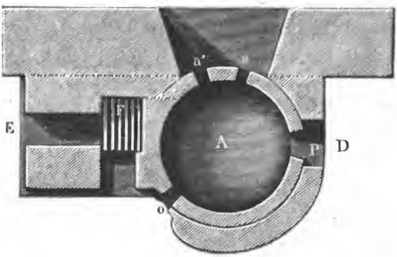


Fig. 50.



Dieser Process gründet sich auf die Eigenschaft des Silbers, beim Erhitzen an der Luft nicht oxydirt zu werden, und die des Bleis und der anderen Metalle, welche das Silber im Werkblei begleiten, dabei leicht oxydirt zu werden. Da nun das oxydirte Blei, das Bleioxyd, schmelzbar ist (Glätte) und beim Schmelzen die übrigen Metalloxyde auflöst, so lässt sich sehr leicht eine Trennung der oxydirten Metalle von den nicht oxydirten bewerkstelligen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Die Operation des Abtreibens wird auf dem Treibheerde ausgeführt, dessen Einrichtung sich aus Fig. 49 und 50 ergiebt. Der Treibheerd ist ein Flammenofen mit rundem, kesselförmig vertieften porösen Heerde *A*, aus Kalkmergel oder ausgelaugter Asche geschlagen, und einer beweglichen Kuppe *C* von Eisen, die im Inneren mit feuerfestem Thon ausgekleidet ist (Treibheerd mit beweglicher Haube). *F* ist die Feuerung, von welcher ab die Flamme durch eine Oeffnung in der Seitenwand (dem Heerdkranze) über den Heerd schlägt; *P* die Eintragöffnung

Fig. 51.



und zugleich die Oeffnung, aus welcher die Flamme zum grösstentheil vom Heerde abzieht (Fuchs), *a a* sind zwei Oeffnungen für die Düsen eines Gebläses, *o* ist die Oeffnung zum Abfliessen der Glätte (Glättloch). Die Haube des Heerdes ist beweglich (durch den Krahn *G* abhebbar) weil die poröse Heerdsohle nach jedem Abtreiben erneuert werden muss.

Man schmilzt das Werkblei auf dem Heerde ein und zieht von demselben dann eine schwer schmelzbare Haut ab, welche Schwefelblei, Antimon und andere fremde Metalle enthält, und welche der Abstrich genannt wird.

Nach Entfernung des Abstrichs erfolgt die Oxydation des Bleis und zuerst besonders auch die Oxydation der anderen sogenannten unedlen Metalle. Es bildet sich auf der Oberfläche des Metalles eine Schicht von

geschmolzenem Bleioxyd (Bleiglätte), welche von dem Kupferoxyde und einigen anderen fremden Oxyden schwarz gefärbt erscheint und welche man, so lange sie diese dunkle Farbe besitzt, als zweiten Abstrich wegnimmt.

Sobald die helle Farbe der Glätte die erforderliche Reinheit derselben anzeigt, wird das Gebläse angelassen und nun ununterbrochen auf die Oberfläche des schmelzenden Metalles ein Luftstrom geleitet, was eine rasche Oxydation des Bleis zur Folge hat. Das flüssige Bleioxyd sammelt sich am Rande des flüssigen Metalles, da dies mit convexer Oberfläche schmilzt, und bildet hier eine mehrere Linien dicke Schicht. Weil das geschmolzene Bleioxyd das darunter befindliche Blei vor der ferneren Oxydation schützen würde, so muss man dasselbe, in dem Maasse als es sich bildet, entfernen. Hierzu befindet sich in der Seitenwand des Heerdes, in dem Heerdkranze, ein Einschnitt, die Glättgasse, durch welche und das Glättloch das geschmolzene Oxyd, von dem Luftstrome nach denselben hingetrieben, abfliesst, wie es Fig. 51 zeigt. In dem Maasse als das Niveau der schmelzenden Masse in dem Heerde sinkt, wird die Glättgasse immer tiefer ausgeschnitten.

Wenn auf beschriebene Weise das Blei fast vollständig zu Bleioxyd oxydirt und das geschmolzene Bleioxyd, die Glätte, durch die Glättgasse abgeflossen oder von dem porösen Heerde aufgesogen ist, so kann sich auf dem schmelzenden Metalle im Heerde, welches dann zum grössten Theil aus Silber besteht, nur ein äusserst dünnes Häutchen von geschmolzenem Bleioxyd bilden, was Ursache ist, dass die Oberfläche des Metalls Regenbogenfarben zeigt, und wenn endlich alles Blei entfernt ist, kommt die Oberfläche des Silbers vollkommen rein und glänzend zum Vorschein, das Silber blickt (Silberblick).

Von der weiteren Reinigung des so erhaltenen Silbers wird bei Silber die Rede sein. Die gewonnene reine Bleiglätte wird mit Kohle in einem niederen Schachtofen niedergeschmolzen (gefrischt) und so reines Blei, das Frischblei, aus derselben dargestellt, das in Mulden gegossen wird. Ein Theil dieser Glätte, und zwar besonders der sehr reine, wird auch unmittelbar in den Handel gebracht.

Die in der letzten Periode des Treibens fallende Glätte ist silberhaltig und liefert deshalb ein silberhaltiges Blei, das zum Abtreiben kommt. Der Abstrich und die unreine Glätte werden entweder wieder mit den Erzen oder für sich verschmolzen. Verschmilzt man sie für sich, so fällt ein antimonhaltiges Blei (das Hartblei), welches zu Buchdruckerlettern benutzt werden kann. Ein Theil der Glätte zieht sich beim Abtreiben in den porösen Heerd hinein; der ausgebrochene Heerd kommt deshalb ebenfalls mit den Erzen zur Verarbeitung.

Es liegt auf der Hand, dass die Operation des Abtreibens nicht mehr lohnt, wenn der Silbergehalt des Werkbleis ein gewisses Minimum beträgt. Aus solchem silberarmen Werkblei lässt sich, nach dem Verfahren von Pattenson, ein silberreicheres, ohne beträchtlichen Kostenaufwand,

darstellen. Man schmilzt nämlich grosse Massen des Werkbleis in gusseisernen Kesseln und lässt langsam erkalten. Dabei findet eine Ausscheidung von Krystallen Statt, welche mittelst eines Schaumlöffels herausgenommen werden können. Diese unvollständigen Krystalle sind fast reines Blei, oder doch Blei, welches sehr wenig Silber enthält, indem alles Silber in dem flüssigen Antheile der geschmolzenen Masse zurückbleibt, von dem es durch Abtreiben gewonnen wird.

Ueber die Verarbeitung des Bleis mag hier noch das Folgende gesagt werden. Zur Anfertigung von Bleiblech, Bleitafeln, werden erst Platten von Blei gegossen und diese dann zwischen Walzen zur gewünschten Stärke ausgewalzt. Bleiröhren ohne Naht werden über einem Dorn gezogen. Man stellt den Dorn *c f*, wie es Fig. 51 zeigt, in die cylindrische gusseiserne Form *a b c d* und giesst dieselbe voll Blei. Es resultirt so ein Bleicylinder mit dicken Wänden, welcher auf einem Rund-Walzwerke über den Dorn weiter ausgezogen wird.

Fig. 51.



Zur Darstellung von Schrot (Hagel) wird Blei mit einem Zusatze von Arsen angewandt. Man nimmt 0,3 bis 0,8 Proc. Arsen, weniger, wenn das Blei Hartblei (antimonhaltiges) ist, mehr, wenn es reines Blei ist. Die Fabrikation besteht im Wesentlichen darin, dass man geschmolzenes Blei in Tropfen eine bedeutende Höhe herunterfallen lässt, man hat dazu also entweder Thürme ober Schachte nöthig. Der Zusatz der geringen Menge Arsen macht, dass die Tropfen eine reiner sphärische Gestalt annehmen. Man schmilzt das Blei unter Zusatz von Arsen, und schöpft es mittelst Löffel in einen Durchschlag aus Eisenblech, in welchen man vorher die Haut des schmelzendenBleis gedrückt hat, um eine Art Filtrum zu bilden. Das geschmolzene Blei dringt aus den Oeffnungen des Durchschlags in Tropfen hervor und diese fallen die Höhe hinab in ein mit Wasser halb gefülltes Gefäss. Da grössere Tropfen langsamer erstarren, so muss grobes Schrot eine grössere Höhe durchfallen als feines. Es versteht sich von selbst, dass man für die verschiedenen Nummern des Schrots Durchschläge mit entsprechend grossen Oeffnungen anwendet. Die Tropfen nehmen nicht alle gleiche Grösse an, man findet deshalb in dem Wasserkasten Körner von verschiedener Grösse, welche durch Siebe sortirt werden. Um die nicht gehörig runden Körner zu sondern, bringt man das Schrot auf eine Tafel, welche ein wenig geneigt ist, und welche in horizontaler Richtung hin und her bewegt wird, die völlig runden Körner laufen herab, die anderen nicht. Schliesslich werden die Körner geschliffen und geglättet, indem man sie mit Graphitpulver in eine Tonne bringt, welche sich um ihre Axe dreht.

2. Metalle, deren Oxyde durch Isomorphie mit der Magnesiagruppe verwandt sind. Vorzugsweise Säuren bildende Metalle.

Zinn.

Zeichen: Sn (*Stannum*). — Aequivalent: 58 oder 725, nach Mulder (Journal für praktische Chemie, Bd. 48, S. 31).

Das Zinn gehört zu den nicht sehr häufig vorkommenden Metallen. Es findet sich niemals gediegen, aber sein gewöhnliches Erz, der Zinnstein (Zinnoxyd) wird durch einen sehr einfachen Process reducirt, was die Ursache ist, dass die Menschen schon in den frühesten Zeiten im Besitze des Metalles waren. Die ergiebigsten Zinnminen sind die von Cornwall in England, aus denen die Alten vorzugsweise ihren Bedarf an Zinn geholt zu haben scheinen, ferner die auf der Halbinsel Malacca und auf der Insel Banka. Auch das Erzgebirge liefert Zinn (siehe Hüttenmännische Gewinnung des Zinns).

Das im Handel vorkommende Zinn ist im Allgemeinen sehr rein, es enthält nur sehr geringe Mengen von Kupfer und Eisen, auch wohl Arsen. Besonders rein sind das Banka-Zinn und das englische Kornzinn (Mulder a. a. O.).

Völlig reines Zinn ist aus Zinnoxyd zu erhalten, das man durch Oxydation von möglichst reinem käuflichen Zinn mit Salpetersäure und Auswaschen des Oxyds mit Salzsäure dargestellt hat. Man reducirt das Oxyd im Kohlentiegel oder unter Zusatz von Kohle. Noch besser dürfte es sein, das reine Zinnoxydul, aus dem Chlorür gefällt, zu reduciren.

Das Zinn ist silberweiss, sehr weich und so hämmerbar, dass es zu Blättchen von nicht mehr als $^1/_{1000}$ Zoll Dicke ausgeschlagen werden kann (Zinnfolie, Stanniol). Bei der Temperatur des siedenden Wassers kann es zu dünnem Draht ausgezogen werden, welcher sehr weich und biegsam ist, aber sehr wenig Festigkeit besitzt; bei 200° C. ist es so spröde, dass es sich pulverisiren lässt.

Biegt man eine Stange Zinn, so zeigt sich ein eigenthümlicher knirschender Ton, welcher sehr charakteristisch ist und welcher das Zinngeschrei genannt wird, und wiederholt man das Biegen rasch einige Mal, so wird die Stange so heiss, dass man sie nicht in der Hand halten kann.

Das specif. Gewicht des Zinns ist 7,29, es erhöht sich nicht bemerkenswerth durch Hämmern oder Walzen.

Nach Crighton und Rudberg schmilzt das Zinn bei 288° C., nach Kuppfer bei 230°; in sehr hoher Temperatur verdampft es. Das geschmolzene Metall hat grosse Neigung beim Erstarren zu krystallisiren. Nach Frankenheim gehört die Krystallform dem regulären Systeme

an; Müller erhielt es in vierseitigen Prismen, deren specif. Gewicht 7,177 war; es ist daher dimorph. Giesst man auf eine Lösung von Zinnchlorür vorsichtig Wasser und stellt man einen Zinnstab in die Flüssigkeiten, so überzieht sich derselbe mit glänzenden Prismen von Zinn.

Der Glanz des Zinns wird an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Wasser nur wenig verändert; daher ist es so werthvoll zur Anfertigung von Gefässen und zum Ueberziehen (Verzinnen) leichter oxydirbarer Metalle, wie Eisen und Kupfer sind (siehe später). Bei mässig starker Hitze wird das schmelzende Zinn leicht oxydirt; es entsteht zuerst eine graue Haut, diese ändert sich bei fortgesetztem Erhitzen in weisses Zinnoxyd (Zinnasche) um. In der Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Oxyd.

Salzsäure löst das Zinn auf, indem Zinnchlorür entsteht; verdünnte Schwefelsäure wirkt wenig ein, concentrirte verwandelt es in der Wärme in schwefelsaures Zinnoxydul, unter Entweichen von schwefliger Säure. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das Zinn, es entsteht Zinnoxyd, das von der Säure nicht gelöst wird. Dies Verhalten des Zinns gegen Salpetersäure wird sehr häufig zur Scheidung desselben von anderen Metallen benutzt. Verdünnte Salpetersäure löst in der Kälte das Zinn ohne Gasentwickelung, indem sich salpetersaures Zinnoxydul und salpetersaures Ammon bilden.

Wie Säuren veranlassen auch Alkalien die Oxydation des Zinns, weil das Zinnoxyd den Alkalien gegenüber als Säure fungirt. Erhitzt man Zinn mit concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht zinnsaures Kali.

Die Reinheit des Zinns giebt sich zum Theil schon in seinem Aeusseren zu erkennen; je mehr die Farbe desselben silberweiss ist, für desto reiner kann man es halten. Wird das Zinn durch Salpetersäure oxydirt, so finden sich in der von dem Zinnoxyde abfiltrirten Flüssigkeit die meisten fremden Metalle, welche vorkommen. Blutlaugensalz zeigt in dieser Flüssigkeit durch blaue Färbung Eisen an; Ammoniakflüssigkeit, im Ueberschuss zugesetzt, durch eine blaue Färbung: Kupfer; concentrirte Schwefelsäure durch einen weissen Niederschlag: Blei. Das Arsen entweicht bei der Behandlung des Zinns mit Salzsäure als Arsenwasserstoff und kann so nach der Methode von Marsh erkannt werden. Bei der Behandlung des Zinns mit Salzsäure scheiden sich auch, so lange Zinn im Ueberschuss vorhanden, die fremden Metalle als schwarzes Pulver aus.

Verbindungen des Zinns.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Zinns bekannt: ein Oxydul, SnO, ein Sesquioxydul, Sn_2O_3, und ein Oxyd, SnO_2, welches mehr den Charakter einer Säure als den einer Base besitzt (Zinnsäure).

Zinnoxydul: SnO. — Aequivalent: 66 oder 825; in 100: Zinn 87,88, Sauerstoff 12,12.

Zinn löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen, unter Deplacirung des Wasserstoffs und Bildung des dem Zinnoxydul proportionalen Zinnchlorürs. Aus dieser Lösung fällen kohlensaure Alkalien weisses Zinnoxydulhydrat, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und bei einer, 80° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden kann. Erhitzt man dies weisse Hydrat in einer Retorte, durch welche man Kohlensäuregas leitet, um die Luft auszutreiben, bis zum Rothglühen, so entsteht wasserfreies Oxyd, welches dunkelbraun, fast schwarz ist. In meinem Laboratorium ist es schon vorgekommen, dass das mit kohlensaurem Natron gefällte Oxydulhydrat, da, wo es mit dem Glasstabe an die Wände des Glases gerieben wurde, sich in braunes Oxydul verwandelte, und dass die Bildung kleiner schwarzer Krystalle von Oxydul auf dem Filter begann.

Das Zinnoxydulhydrat wird von Kalilauge leicht gelöst. Dampft man eine solche Lösung rasch ein, so erfolgt Zersetzung des Oxyduls, es entsteht Zinnoxyd, welches gelöst bleibt (zinnsaures Kali), und metallisches Zinn fällt nieder; lässt man die Lösung aber langsam verdampfen, so scheidet sich, bei einer gewissen Concentration, wasserfreies Oxydul krystallisirt ab. Die Lösung verhält sich im letzteren Falle ähnlich der Lösung des Bleioxyds in Kalilauge, und es ist klar, dass das Zerfallen des Oxyduls in Oxyd (Zinnsäure) und Zinn um so leichter erfolgen wird, je mehr das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, denn letzteres regt die Zersetzung an.

Kocht man das aus dem Chlorür gefällte Hydrat mit Wasser, welches Kali in geringer, also in zur Auflösung unzureichender Menge enthält, so ändert es sich ebenfalls allmälig in kleine, schwarze, glänzende Krystalle von wasserfreiem Oxydul um, die um so grösser werden, je langsamer ihre Bildung erfolgt. Auf diese Weise stellt man sich das Oxydul, nach Fremy, sehr bequem und sehr schön dar, was ich bestätigen kann.

Nicht minder bequem erscheint das von Sandall und Böttger empfohlene Verfahren der Darstellung, nach welchem man Zinn in Salzsäure löst, die Lösung, in Berührung mit einem Stücke Zinn, so weit eindampft, dass sie beim Erkalten zu Chlorür erstarrt, dann auf 1 Aeq. desselben (4 Thle.) 1 Aeq. (7 Thle.) oder mehr krystallisirtes kohlensaures Natron hinzumischt, hierauf die flüssige Masse in einer Schale unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis sie völlig schwarz geworden ist, und schliesslich, nach dem Erkalten, die löslichen Salze durch Wasser auszieht, wo das Oxydul als schwarzbraunes Pulver zurückbleibt.

Wenn man die nach Fremy's Verfahren dargestellten Krystalle von Zinnoxydul bis auf 258° C. erhitzt, so decrepitiren sie, schwellen auf und zerfallen in eine Menge kleiner olivenfarbiger, weich anzufühlender Blättchen, ohne dass eine Gewichtsveränderung stattfindet. Ganz ähn-

liche Blättchen sollen erhalten werden, wenn man, nach Chevreul, Zinnoxydulhydrat mit Ammoniakflüssigkeit kocht. Ich habe sie auf diese Weise nicht darstellen können, wohl aber beim Eindampfen der Flüssigkeit ein braunes Pulver erhalten. Man unterscheidet hiernach zwei verschiedene Modificationen des Oxyduls, eine schwarze (dunkelbraune) und eine olivenfarbene, welche wahrscheinlich verschiedene Krystallformen haben. Bemerkt zu werden verdient indessen, dass auch das schwarze Oxydul durch Verreiben heller wird und eine grünbraune Farbe zeigt.

Fremy nimmt noch eine dritte, rothe Modification des Zinnoxyduls an. Wenn man nämlich eine Auflösung von Zinnchlorür mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit schnell in einer kleinen Schale verdunstet, so geht das weisse Hydrat in einen sehr schön mennigrothen Körper über, welcher ebenfalls reines Zinnoxydul ist, das beim Reiben braun wird, sich also in eine andere Modification umwandelt. Nimmt man irgend grössere Mengen der Flüssigkeit, so resultirt das schwarzbraune Oxyd. Am schönsten roth werden einzelne Tropfen der Flüssigkeit, welche am oberen Theile der Schale eintrocknen (Fremy, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 34, S. 262 u. f.). Nach Roth erhält man das rothe Oxydul durch Digestion von Oxydulhydrat bei 56° C. mit einer Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure, welche einen geringen Ueberschuss von Säure enthält und welche ohngefähr das specif. Gewicht 1,06 hat. Es scheidet sich in schweren, harten Krystallkörnern aus, die zerrieben ein grünbraunes Pulver geben.

Das Zinnoxydul bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; das Hydrat ändert sich bei Gegenwart von Wasser allmälig in Oxydhydrat um. Bringt man mit dem Oxydul einen glühenden Körper in Berührung, so entzündet es sich und verbrennt sehr lebhaft zu Oxyd. Auch das Hydrat verbrennt unter denselben Umständen. Säuren lösen das Oxydul, weit leichter aber wird das Hydrat davon gelöst. Kalilauge und Natronlauge lösen nur das Hydrat; die Lösung erleidet allmälig die oben erwähnte Zersetzung.

Die Zinnoxydulsalze sind farblos oder gelblich, wenn die Säure farblos ist, und schmecken herbe metallisch. Sie absorbiren, so wie das entsprechende Chlorür, begierig Sauerstoff aus der Luft und wirken, wegen ihres Bestrebens Sauerstoff aufzunehmen, im hohen Grade desoxydirend. Sie fällen Quecksilber, Silber und Platin im metallischen Zustande aus den Lösungen ihrer Salze, scheiden Selen aus der Lösung der selenigen Säure, verwandeln Eisenoxydlösungen in Eisenoxydullösungen u. s. w.

Kali und Natron fällen aus den Lösungen derselben, wie oben gesagt, weisses Oxydulhydrat, das sich im Uebermaasse der Alkalien löst. Ammoniakflüssigkeit bringt ebenfalls einen Niederschlag von Oxydulhydrat hervor, aber löst denselben nicht wieder. Auch kohlensaure Alkalien fällen Oxydulhydrat.

Schwefelwasserstoff fällt selbst aus sauren Lösungen schwarzes

Schwefelzinn, SnS; Schwefelammonium fällt ebenfalls schwarzes Schwefelzinn, das im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich ist, wenn dies kein Supersulfuret enthält, also farblos ist, aber um so reichlicher gelöst wird, je mehr Supersulfuret darin vorhanden ist.

Blutlaugensalz bringt einen weissen gelatinösen Niederschlag von Zinneisencyanür hervor.

Jodkalium erzeugt einen gelblichen käsigen Niederschlag von Jodür, der bald roth wird.

Cyankalium giebt einen weissen, im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte Zinnoxydulhydrat vollständig.

Goldchlorid erzeugt in den Auflösungen bei grosser Verdünnung einen bräunlich purpurfarbenen Niederschlag (Goldpurpur). Durch dies Reagens ist das Zinnoxydul (resp. Chlorür) am sichersten zu erkennen.

Metallisches Zink scheidet Zinn aus (Zinnbaum).

Zinnsesquioxydul. Formel: Sn_2O_3. — Aequivalent: 140 oder 1750; in 100: Zinn 82,86, Sauerstoff 17,14.

Diese Oxydationsstufe des Zinns ist von Fuchs entdeckt worden. Zur Darstellung derselben trägt man in eine Auflösung von Zinnchlorür, welche keine freie Salzsäure enthält, frisch gefälltes, feuchtes Eisenoxydhydrat und erhitzt bis zum Sieden. Es findet eine doppelte Zersetzung Statt, bei welcher Zinnsesquioxydul sich ausscheidet und Eisenchlorür in der Flüssigkeit bleibt.

$$2\,SnCl \text{ und } Fe_2O_3 \text{ geben } Sn_2O_3 \text{ und } 2\,FeCl.$$

Oder man giebt eine Auflösung von Eisenchlorid, zu welcher man Ammoniak gesetzt hat, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, zu einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung von Zinnchlorür, in einem Gefässe, das von den Flüssigkeiten ganz angefüllt wird, verkorkt und digerirt bei 50 bis 60°C., wo dieselbe Zersetzung erfolgt. Die Zinnchlorürauflösung muss im Ueberschuss vorhanden sein.

Das auf angegebenen Wegen erhaltene Zinnsesquioxydulhydrat ist eine schleimige grauweisse, gewöhnlich aber von anhängendem Eisenoxyd etwas gelblich gefärbte Masse. Es ist wegen der schleimigen Beschaffenheit sehr schwer auszuwaschen; giebt nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende Körner, welche sich in schwarzbraunes wasserfreies Sesquioxydul umändern, wenn sie in Kohlensäuregas erhitzt werden. An der Luft verwandelt sich das Hydrat in Oxydhydrat.

Ammoniakflüssigkeit löst das Hydrat leicht und ohne Rückstand auf, wodurch es sich sehr von dem Oxydulhydrat unterscheidet, das in diesem Auflösungsmittel so gut wie unlöslich ist. Diese Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit wird auch als Beweis genommen, dass das Sesquioxydul in der That eine besondere Oxydationsstufe des Zinns und

nicht eine Verbindung von Oxydul und Oxyd sei, $SnO + SnO_2$, wie man wohl glauben kann, da es, nach Berzelius, auch aus einer gemischten Auflösung von 1 Aeq. Zinnchlorür und 1 Aeq. Zinnchlorid durch Fällen mit Ammoniak erhalten werden kann. Indess wenn man berücksichtigt, dass die Verbindung SnO, SnO_2 zinnsaures Zinnoxydul ist, so kann die Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit nichts Auffallendes haben.

Concentrirte Salzsäure giebt mit dem Hydrat eine Auflösung, welche nicht metallisch schmeckt und welche sich von der Auflösung des Zinnoxyds dadurch unterscheidet, dass sie in Goldchlorid-Auflösung einen purpurfarbenen Niederschlag (Goldpurpur) hervorbringt. Die Salze dieser Oxydationsstufe des Zinns, wenn sie überhaupt eine besondere ist, sind nicht näher untersucht.

Zinnoxyd; Zinnsäure. — Formel: SnO_2; Aequivalent: 74 oder 925. In 100: Zinn 78,38, Sauerstoff 21,62.

Der Zinnstein, das gewöhnlicheste Zinnerz, ist krystallisirtes Zinnoxyd. Die Krystalle haben ein stumpfes Quadratoctaëder zur Grundform (zwei und einaxig; viergliedrig); ihr specif. Gewicht ist 6,94. Vollkommen rein sind die Krystalle gelblich und durchscheinend; die dunkle, braune, fast schwarze Farbe, welche sie meistens zeigen, rührt von einem Gehalte an Eisenoxyd und Manganoxyd her.

Lässt man gemeinschaftlich Wasserdampf und den Dampf von Zinnchlorid durch eine rothglühende Porzellanröhre gehen, so bildet sich Zinnoxyd in Krystallen ($SnCl_2$ und $2HO$ geben SnO_2 und $2HCl$). Grössere Krystalle werden erhalten, wenn das Zinnchlorid, anstatt durch Erhitzen verdampft zu werden, durch einen Strom trocknen Kohlensäuregases in die Röhre geführt wird. Die Krystalle sind farblos, haben Diamantglanz, ritzen Glas mit Leichtigkeit und haben das specif. Gewicht 6,72. Die Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma (ein und einaxig; zweigliedrig); sie gehören also nicht zu dem Systeme des natürlichen Oxyds; das Zinnoxyd ist daher dimorph. Die Krystalle gleichen dem Brookit, der einen Form der Titansäure; das Zinnoxyd ist also isomorph mit Titansäure (Daubrée).

Das krystallisirte Zinnoxyd wird von keiner Säure gelöst. Es wird auch nicht löslich durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von Alkalihydrat wird es aufgeschlossen, das heisst, es resultirt eine in Wasser lösliche Verbindung, welche das Zinnoxyd in Säuren löslich enthält. Das durch Verbrennen des Zinns und das durch Glühen des Hydrats bereitete Oxyd verhalten sich auf gleiche Weise.

Salpetersäure verwandelt das metallische Zinn in weisses Zinnoxydhydrat und sie wirkt am heftigsten ein, wenn sie sich nicht im höchsten Grade der Concentration befindet. Ausgewaschen und getrocknet ist das Hydrat ein weisses Pulver von 4,932 specif. Gewichte, das Lackmuspapier röthet.

Wird eine Auflösung von Zinnchlorid (wasserfreien oder wasserhal-

tigen) mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt, unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, behandelt, so scheidet sich Zinnoxydhydrat als voluminöser, gallertartiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen auf dem Filter einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit besitzt und, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, harte, durchscheinende, glasige, dem arabischen Gummi ähnliche Stücke darstellt, welche Lackmuspapier röthen.

Die beiden, auf angegebene Weise dargestellten Hydrate zeigen nun, wie Verschiedenheit im Aeusseren, so auch ein ganz verschiedenes chemisches Verhalten, und man redet deshalb von zwei verschiedenen Modificationen des Zinnoxydhydrats oder des Zinnoxyds selbst. Berzelius erkannte schon im Jahre 1811 die abweichenden Eigenschaften der beiden Hydrate, und es sind deshalb die beiden Modificationen des Zinnoxyds die ältesten bekannten Beispiele von Isomerie. Man nennt das mittelst Salpetersäure erhaltene Hydrat: Metazinnoxydhydrat oder Hydrat des Metazinnoxyds, und bezeichnet das Oxyd mit $_bSnO_2$. Das durch Fällung erhaltene Hydrat, mit welchem das aus der löslichen Verbindung des Zinnoxyds mit Alkalien (zinnsaurem Alkali) durch eine Säure abgeschiedene Hydrat identisch ist, wird schlechthin Zinnoxydhydrat oder Hydrat des Zinnoxyds genannt und das Oxyd mit $_aSnO_2$ bezeichnet. Man redet auch wohl von a und b Oxyd. Gmelin nennt das mit Salpetersäure erhaltene Hydrat anomales Hydrat, das andere gewöhnliches Hydrat. Wir werden später sehen, dass sich das Zinnoxyd den starken Basen gegenüber entschieden als Säure verhält, in solchen Verbindungen mit den Basen redet man deshalb von Zinnsäure und Metazinnsäure. Die neuesten Arbeiten sind von H. Rose (Pogg. Annal. Bd. 75, S. 1. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 76. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 68, S. 272) und von Fremy (Pharm. Centralbl. 1848, S. 817. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 223, Bd. 68, S. 279).

Das in einem Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Metazinnoxydhydrat enthält, nach Fremy, 19,4 Proc. Wasser, was der Formel: $_bSnO_2, 2HO$ entspricht. Von diesem Wasser entweicht die Hälfte im Vacuo und es bleibt das sehr beständige Hydrat $_bSnO_2, HO$; bei 140°C. sollen zwei Drittheile des Wassers weggehen (Fremy; siehe übrigens unten). Durch Glühen wird alles Wasser ausgetrieben und es bleibt wasserfreies Oxyd als gelbliches, in Säuren unlösliches Pulver.

Den Wassergehalt des aus dem Chlorür gefällten und in einem Strome trockner Luft getrockneten Zinnoxydhydrats fand Fremy zu 22,5 Proc., woraus er die allerdings nicht sehr wahrscheinliche Formel: $3\,_aSnO_2, 7HO$ berechnet, welche 21,9 Proc. Wasser verlangt. Von diesem Wasser sollen 5 Aeq. bei 140°C. weggehen und dann dasselbe Hydrat zurückbleiben, welches das Metazinnoxydhydrat bei dieser Temperatur hinterlässt. Das aus zinnsaurem Kali durch eine Säure abgeschie-

dene Hydrat fand Fremy, nachdem es im Vacuo getrocknet war, der Formel: $_aSnO_2,HO$ entsprechend.

In dem Folgenden soll das Verhalten der beiden Hydrate vergleichend betrachtet werden.

Wie sich aus dem Verfahren der Darstellung ergiebt, wird das Metazinnoxydhydrat nicht von Salpetersäure gelöst; das Zinnoxydhydrat wird im feuchten Zustande mit Leichtigkeit von einem Uebermaasse der Salpetersäure aufgenommen.

Uebergiesst man Metazinnoxydhydrat mit concentrirter Salzsäure und erwärmt man, so nimmt es die Säure auf, aber die entstehende Verbindung ist unlöslich in der Säure. Entfernt man den Ueberschuss der Säure durch Abgiessen, so löst sich der Rückstand auf Zusatz von Wasser auf. Das Zinnoxydhydrat wird in der Kälte selbst von concentrirter Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst.

Aus der Lösung beider Hydrate in Salzsäure werden die Hydrate durch Kochen gefällt und zwar vollständig, wenn die Lösung hinreichend stark verdünnt wurde, nicht zu viel freie Säure enthält (besonders leicht daher die Lösung des Chlorids) und wenn man sie lange genug erhitzt, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers. Die Fällung ist eine Folge der Wirkung des Wassers, welches die schwache Base deplacirt. Die beiden Hydrate haben nach der Fällung gleiches Ansehen, sie sind voluminös, aber dessen ungeachtet haben sie ihren verschiedenen Charakter beibehalten. Eine concentrirtere Lösung des Chlorids bleibt beim Erhitzen klar, während eine concentrirtere Lösung des Metazinnoxydhydrats in Salzsäure sich beim Kochen trübt. Aus der Salpetersäure-Lösung des Zinnoxydhydrats (s. Oxyd) wird ebenfalls, nach Verdünnung, durch Kochen das Hydrat gefällt.

Die Auflösung der beiden Hydrate wird durch Ammoniakflüssigkeit voluminös gefällt, wenn man die Ammoniakflüssigkeit nach und nach zusetzt; die gefällten Hydrate haben auch hier ihre Verschiedenheit beibehalten. Sie lösen sich im Uebermaasse von Ammoniak auf, aber nur wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt waren, sonst hindert der entstehende Salmiak das Aufgelöstwerden. Verdünnte Lösungen der beiden Hydrate werden durch Ammoniak nicht gefällt, wenn man die Ammoniakflüssigkeit auf Einmal zugiebt oder wenn man die Lösungen zu der Ammoniakflüssigkeit giesst. Setzt man zu der Lösung des Zinnoxydhydrats in Salzsäure (oder des Chlorids) Weinsäure in hinreichender Menge, so wird aus derselben das Zinnoxydhydrat durch Ammoniak nicht gefällt; die Fällung des Metazinnoxydhydrats durch Ammoniak aus seiner Lösung in Salzsäure wird aber durch Weinsäure nicht gehindert.

Giebt man zu der Lösung des Zinnoxydhydrats in Salzsäure einen grossen Ueberschuss einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so löst sich der entstandene stark weisse Niederschlag vollständig in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit auf; wird hingegen die Salzsäure-Lösung des Metazinnoxydhydrats eben so behandelt, so löst Am-

moniakflüssigkeit nur das Chlorsilber auf und scheidet das Metazinnoxydhydrat ab.

Galläpfelaufguss giebt in der Lösung des Zinnoxydhydrats keinen Niederschlag, in der Lösung des Metazinnoxydhydrats entsteht dadurch aber nach einigen Stunden ein weisslich gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in Zinnchloridlösung unter Brausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig im Uebermaasse des Fällungsmittels löst. In dieser Lösung entstehen durch verschiedene Säuren Fällungen von Zinnoxydhydrat, die aber durch eine grosse Menge der Säuren wieder vollständig gelöst werden. Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt in der Chloridlösung ebenfalls einen starken Niederschlag, der sich indess im Uebermaasse nicht völlig löst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure wird indessen die trübe Flüssigkeit klar. — In der Salzsäure-Lösung des Metazinnoxydhydrats geben kohlensaures Kali und Natron starke voluminöse Niederschläge, die in mehr zugesetztem Fällungsmittel nicht auflöslich sind. Werden die Niederschläge aber mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf und das Waschwasser trübt die durchfiltrirten Flüssigkeiten.

In der Auflösung des Zinnoxydhydrats in Salzsäure (oder Chloridlösung) entsteht, wenn sie nicht zu verdünnt ist, keine Fällung durch verdünnte Schwefelsäure; in der Lösung des Metazinnoxydhydrats wird aber, auch wenn sie viel freie Salzsäure enthält, ein starker Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure hervorgebracht. Wird die Fällung mit Wasser, namentlich mit warmem Wasser, ausgewaschen, so kann aus derselben die Schwefelsäure leicht und vollständig ausgezogen werden. Es bleibt dann Metazinnoxydhydrat mit seinen Eigenschaften zurück. Es löst sich nur in Salzsäure, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt wird, und die Lösung giebt von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag. Wird das schwefelsaure Metazinnoxyd mit Salzsäure erhitzt und darauf Wasser hinzugesetzt, so löst es sich auf, weil der Ueberschuss der Schwefelsäure fehlt, worin es unlöslich ist. Aber in dieser Lösung entsteht nach einiger Zeit von selbst ein Niederschlag. Wenn die Menge der Salzsäure in der Lösung des Metazinnoxydhydrats zu bedeutend ist, so kann oft durch Schwefelsäure nur eine unbedeutende oder gar keine Fällung entstehen. Auch selbst mit Salpetersäure erhitzt, ist das schwefelsaure Oxyd in Wasser löslich, nach einiger Zeit entsteht in der Lösung ein starker Niederschlag.

So sehr sich auch durch das angegebene Verhalten gegen Schwefelsäure das Zinnoxydhydrat und Metazinnoxydhydrat von einander unterscheiden, so muss doch bemerkt werden, dass in einer ausserordentlich stark verdünnten Lösung von Zinnchlorid durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag hervorgebracht wird; dieser hat dann aber alle Eigenschaften des Zinnoxydhydrats.

Die Auflösung des Zinnchlorids giebt mit Salzsäure keinen Nieder-

schlag, ebenso wenig wird die gewöhnliche, viel freie Säure enthaltende Lösung des Metazinnoxydhydrats in Salzsäure durch Salzsäure gefällt. Enthält aber die Lösung des Metazinnoxydhydrats keine überschüssige Säure, so giebt sie mit Salzsäure einen starken Niederschlag. Es wird weiter unten gesagt werden, auf welche Weise eine solche Lösung resultirt. Eine solche Lösung giebt auch nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag auf Zusatz von Salpetersäure; dieser Niederschlag löst sich durch hinzugefügtes Wasser auf, während der aus der Lösung des Metazinnoxydhydrats durch Kochen oder durch Ammoniak gefällte Niederschlag, selbst feucht, in Salpetersäure unlöslich ist. Die aus der Lösung des Zinnoxydhydrats gefällten Niederschläge sind löslich in Salpetersäure.

Beide Modificationen des Zinnoxydhydrats sind in Kalilauge und Natronlauge löslich, aber das Metazinnoxydhydrat weit schwieriger. In den Auflösungen, wenn dieselben nicht sehr lange gestanden haben, sind beide Modificationen in dem ursprünglichen Zustande enthalten. Säuren scheiden sie daraus im Allgemeinen mit ihren, resp. verschiedenen Eigenschaften ab. So löst sich das abgeschiedene Zinnoxydhydrat sehr leicht im Ueberschusse der Säure, das Metazinnoxydhydrat aber nicht. Fremy giebt an, dass die so gefällten Hydrate beide in reichlicher Menge von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen werden, dass aber diese Löslichkeit durch Trocknen ja durch Erhitzen in Wasser verloren geht. Giebt man zu den Lösungen von Zinnchlorid und von Metazinnoxydhydrat in Salzsäure Kalilauge oder Natronlauge, so lösen sich die entstehenden Niederschläge im Uebermaasse der Fällungsmittel auf, aber bei grösserem Uebermaasse entsteht in der Lösung des Metazinnoxydhydrats ein Niederschlag, weil das metazinnsaure Alkali in stark alkalischen Flüssigkeiten unlöslich ist. Bei concentrirten Lösungen kann die Menge des entstehenden Alkalisalzes das Wiederaufgelöstwerden des durch die Alkalien erzeugten Niederschlags verhindern.

Schwefelsaures Natron und salpetersaures Ammon fällen aus der Lösung des Zinnchlorids und der Salzsäurelösung des Metazinnoxydhydrats Hydrate der Oxyde und zwar vollständig.

Das Zinnoxydhydrat kann in seinen Auflösungen in Metazinnoxydhydrat umgewandelt werden. Wenn eine Lösung von Zinnchlorid lange Zeit gestanden hat, verhält sie sich wie eine Lösung von Metazinnoxydhydrat in Salzsäure, wird sie nämlich durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und verhält sich auch übrigens so. Zwei Jahre reichen zu dieser Umwandlung noch nicht aus. Diese säurefreie Lösung ist es auch, welche Fällungen durch Salzsäure und selbst durch Salpetersäure erleidet.

Kocht man eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorid, welche mit soviel Salzsäure versetzt ist, dass dadurch die Fällung von Oxydhydrat verhindert wird, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und wiederholtes Zugeben von kleinen Mengen von Salzsäure, einige Stunden lang, so ist sie in eine Lösung von Metazinnoxydhydrat umgewandelt,

die nun durch Schwefelsäure getrübt wird und auch das übrige Verhalten der Lösung des Metazinnoxydhydrats zeigt, namentlich gegen Ammoniak und Weinsäure, Silberlösung und Ammoniak, Galläpfelaufguss.

Wird die Auflösung des Zinnchlorids mit Salpetersäure versetzt und anhaltend gekocht, so scheidet sich endlich alles Oxyd als Metazinnoxydhydrat ab. Diese Abscheidung erfolgt indess erst, wenn die Salzsäure fast vollständig verjagt ist.

Fremy giebt an, dass Zinnoxydhydrat schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser, ohne Veränderung im Aeusseren, sich grösstentheils in Metazinnoxydhydrat umwandele und dass auch durch Trocknen die Umwandlung erfolge. H. Rose fand das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Zinnoxydhydrat leicht und vollkommen in der Kälte in Salzsäure löslich. Bei höherer Temperatur getrocknet, zeigte sich der grösste Theil unlöslich geworden; was sich löste, gab aber keinen Niederschlag mit Schwefelsäure. Selbst das bei 200° C. getrocknete Oxyd gab noch an Salzsäure einen Theil Zinnoxydhydrat ab. Bis zu 170° C. verliert das Oxyd noch an Gewicht, später nicht mehr. Indessen zeigte auch das Metazinnoxydhydrat nach dem Trocknen ähnliche Erscheinungen wie das Zinnoxydhydrat.

Wird eine alkalische Lösung von Zinnoxydhydrat längere Zeit der Luft ausgesetzt, so scheidet sich Metazinnoxydhydrat in dem Maasse aus, als sich das Kali in kohlensaures Kali verwandelt.

Eine unmittelbare Umwandlung des Metazinnoxyds in Zinnoxyd lässt sich in Auflösungen nicht bewerkstelligen. Wenn man aber Metazinnoxydhydrat mit grossem Ueberschusse an Kalihydrat erhitzt, so resultirt eine lösliche Verbindung, welche auf Zusatz einer Säure Zinnoxydhydrat giebt, das von Säuren leicht gelöst wird (siehe unten), und behandelt man Metazinnoxydhydrat mit concentrirter Salzsäure und erhitzt man die entstandene unlösliche Verbindung (siehe oben) in einer Retorte, so destillirt gewöhnliches Zinnchlorid über, aus welchem, wie früher angegeben, Zinnoxydhydrat dargestellt werden kann.

Graham hält dafür, dass die abweichenden Eigenschaften des wasserhaltigen Zinnoxyds in einem verschiedenen Wassergehalte der Hydrate ihren Grund haben. Er dehnt also die Ansicht, welche er mit so grossem Erfolge für die Phosphorsäure ausgesprochen hat, auch auf das Zinnoxyd aus, und meint, dass das Oxyd in den zwei verschiedenen Hydraten dasselbe sei, dass es also nicht zwei verschiedene isomere Modificationen des Zinnoxyds selbst gebe. Die beiden Hydrate bilden, nach ihm, wie die drei Hydrate der Phosphorsäure, Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, und müssen deshalb ein verschiedenes Verhalten zeigen. Das mittelst Salpetersäure bereitete Hydrat, das Metazinnoxydhydrat, wird weniger Wasser enthalten, als das andere Hydrat, weil bei seiner Darstellung eine Erhöhung der Temperatur stattfand. In der That verwandelt sich auch das Zinnoxydhydrat durch Erhöhung der Temperatur in Metazinnoxydhydrat, wie wir

gesehen haben, und wie die Metaphosphorsäure und Paraphosphorsäure durch Erhitzen mit überschüssigen Basen in gewöhnliche Phosphorsäure übergehen, so ändert sich Metazinnoxydhydrat durch Erhitzen mit überschüssigen Basen in eine Verbindung um, welche Zinnoxydhydrat enthält (siehe oben).

Nimmt man, mit Berzelius, in den beiden wasserhaltigen Zinnoxyden zwei verschiedene isomere Modificationen des Oxyds selbst an, so können das geglühte Zinnoxyd und das krystallisirte Oxyd, welche gänzlich unlöslich sind in Säuren, für eine dritte Modification gelten, die ebenfalls durch Glühen mit überschüssigem Alkali eine Verbindung der anderen Modification giebt, und dafür spricht auch der Umstand, dass die neutralen Verbindungen des Zinnoxyds mit Kali oder Natron durch Glühen in der Weise zersetzt werden, dass Wasser nachher das Alkali auszieht und unlösliches Zinnoxyd zurücklässt (siehe indess unten zinnsaures Kali). Nur bei grossem Ueberschuss des Alkalis entsteht, wie gesagt, eine lösliche Verbindung. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird keine lösliche Verbindung erhalten.

Schon die älteren Chemiker erkannten, dass das Zinnoxyd vielmehr die Eigenschaften einer Säure, als einer Base besitze, und nannten es deshalb Zinnsäure; namentlich wies Chevreul nach, dass es auf den Farbestoff des Campecheholzes (Blauholzes) wie eine Säure reagire. Fremy spricht dem Zinnoxyd die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, ganz ab, hält die Verbindung mit Schwefelsäure u. a. für eine Doppelsäure, das Zinnchlorid für eine den Chloriden des Phosphors und Arsens analoge Verbindung. Er unterstützt diese Ansicht besonders durch den Umstand, dass kohlensaures Kali und Natron aus einer Auflösung von Zinnchlorid nicht Zinnoxydhydrat fällen, sondern eine Verbindung des Oxyds mit Kali und Natron, also zinnsaures Kali und Natron, während unlösliche Kohlensäure-Salze, so das Kalk- und Baryt-Salz, wie oben erwähnt, das reine Hydrat niederschlagen.

Da sich das Zinnoxyd gegen die Basen in der That wie eine Säure verhält, so nennt man es in den Verbindungen mit Basen mit vollkommenem Rechte Zinnsäure. Die beiden Modificationen des Oxydhydrats geben aber mit Basen verschiedene Salze und man unterscheidet deshalb Zinnsäure-Salze und Metazinnsäure-Salze oder Salze der Zinnsäure ($_a$Zinnsäure) und Salze der Metazinnsäure ($_b$Zinnsäure). Fremy und Moberg haben diese Salze untersucht.

Zinnsaures Kali entsteht beim Auflösen von Zinnoxydhydrat (Zinnsäurehydrat) in überschüssiger Kalilauge. Es resultirt auch, wenn man Metazinnoxydhydrat (Metazinnsäurehydrat) oder geglühtes Zinnoxyd im Silbertiegel mit Kalihydrat schmilzt, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salpetersäure einen Niederschlag giebt, der sich im Uebermaass der Säure vollständig wieder löst, als Beweis, dass alles Metazinnoxyd in Zinnoxyd umgewandelt ist. Die eine oder andere Lösung über Schwefelsäure verdampft, giebt durchscheinende,

rhombische Prismen, welche, nach Fremy, der Formel: $KaO, {}_aSnO_2 + 4HO$ entsprechen. Moberg giebt den Wassergehalt zu 3 Aeq. an. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und reagirt stark alkalisch. Seine wässerige Lösung wird, nach H. Rose, nicht durch Chlorkalium und Chlornatrium gefällt, aber durch Salmiak entsteht nach einiger Zeit eine starke Fällung. Bis zum Rothglühen erhitzt, entlässt das Salz das Wasser, behält aber seine Löslichkeit in Wasser bei (Fremy).

Zinnsaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten. Es krystallisirt in hexagonalen Tafeln und ist im Wasser in der Wärme weniger löslich als in der Kälte, weshalb es sich beim Erhitzen der kalt bereiteten Lösung ausscheidet. Auf diese Weise lässt es sich leicht vom überschüssigen Natron befreien. Löst man das so ausgeschiedene Salz in Wasser und lässt man die Lösung langsam verdampfen, so erhält man schöne Krystalle des Salzes (Fremy).

Zinnsaures Ammon wird, nach Moberg, erhalten durch Auflösen von feuchtem Zinnoxydhydrat in Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der Lösung im Vacuo. Es ist eine gelbliche, gelatinöse Masse, der Formel: $AmO, 2\,{}_aSnO_2$ entsprechend, also saures Salz.

Die Zinnsäure-Salze der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde sind unlöslich und können durch Wechselzersetzung der Alkalisalze der Zinnsäure mit den betreffenden Salzen dargestellt werden (Fremy a. a. O. Moberg, Berzelius Jahresbericht, Bd. 22, S. 142, auch Journal für praktische Chemie, Bd. 28. S. 230).

Metazinnsaures Kali. Wenn man Metazinnoxydhydrat in verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur auflöst und zu der Auflösung Stücken von Aetzkali giebt, so scheidet sich metazinnsaures Kali als weisser körniger Niederschlag aus. Man bringt das Salz auf poröses Porzellan und trocknet es bei 130° C.; es wird dabei harzartig, durchscheinend. Die Darstellung gründet sich, wie man sieht, auf die Unlöslichkeit des Salzes in concentrirter alkalischer Flüssigkeit; es wird oft ganz vollständig ausgefällt. Es löst sich in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch; sie liefert beim Eindampfen keine Krystalle. Auf Zusatz einer Säure lässt die Lösung Metazinnoxydhydrat fallen. Wird das Salz zum Rothglühen erhitzt, so entlässt es Wasser und Wasser nimmt dann aus dem Rückstande fast nur Kali auf, das kaum eine Spur Zinnoxyd enthält, während fast reines Zinnoxyd zurückbleibt. Das Salz kann also ohne Wasser nicht bestehen. Bemerkenswerth ist, dass sich das Salz, wenn es einige Tage in concentrirter Kalilauge liegt, wie beim Schmelzen mit Kalihydrat, in zinnsaures Kali umwandelt.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel: $KaO, 5SnO_2 + 4HO$. Auf diese Zusammensetzung basirt Fremy eine Ansicht über die Zusammensetzung der Metazinnsäure. Er hält das Salz nämlich keineswegs für ein fünffachsaures, sondern für ein neutrales und verwandelt es in ein solches, indem er der Metazinnsäure die Formel: Sn_5O_{10} giebt. Das Salz wird dann: $KaO, Sn_5O_{10} + 4HO$,

das ist neutrales metazinnsaures Kali. Zinnsäure (Zinnoxyd) und Metazinnsäure (Metazinnoxyd) sind hiernach durch Polymerie verschieden. Das Metazinnoxydhydrat ist: $Sn_5O_{10} + 10HO$; im Vacuo getrocknet, wird dasselbe zu $Sn_5O_{10} + 5HO$. Trocknet man dies Hydrat einige Stunden bei 130° C., so bleibt: $Sn_5O_{10} + 4HO$; nach dem Trocknen bei 160° C. endlich bleibt: $Sn_5O_{10} + 3HO$ (Seite 338). Löst man eines dieser Hydrate in Alkali und fällt man die Lösung mit einer Säure, so erhält man stets in Salpetersäure unlösliches Metazinnoxydhydrat, das sich aber durch Löslichkeit in Ammoniak von dem gewöhnlichen Hydrate unterscheidet, wahrscheinlich einen grösseren Wassergehalt hat (Seite 341, vergl. indess auch S. 339).

H. Rose erhielt aus der Salzsäure-Lösung von Metazinnoxydhydrat, nachdem zu derselben Kalilauge bis zur Wiederauflösung des abgeschiedenen Oxyds gegeben war, auf Zusatz von Alkohol eine Ausscheidung von metazinnsaurem Kali, das, nach Weber, der Formel: $KaO, 7SnO_2 + 3HO$, entsprach. Die wässerige Lösung des Salzes trübte sich nicht beim Erhitzen, gelatinirte aber nach einiger Zeit. Sie wurde durch Kalilauge und viele lösliche Salze gefällt und hinterliess beim Verdampfen eine gummiartige Masse.

Metazinnsaures Natron. Das Salz wird, nach Fremy, aus dem Kalisalz erhalten, dem es auch hinsichtlich der Zusammensetzung entspricht. Es ist weiss, körnig krystallinisch, schwierig aber vollständig in Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird bei geringer Temperaturerhöhung zersetzt, beim Kochen derselben scheidet sich alles Metazinnoxydhydrat aus. Auch das trockne Salz zerfällt schon bei 60° C. in Natron und Metazinnoxydhydrat.

Die Metazinnsäure-Salze anderer Basen sind unlöslich und werden im Allgemeinen durch Wechselzersetzung erhalten.

Metazinnsaures Zinnoxydul. Diese interessante Verbindung ist von Fremy entdeckt worden. Wenn man Metazinnoxydhydrat (Metazinnsäurehydrat) mit einer Auflösung von Zinnchlorür übergiesst, so nimmt es sogleich eine orangegelbe Farbe an, die Flüssigkeit wird stark sauer von Salzsäure, und war das Metazinnoxyd im Ueberschuss vorhanden, so findet sich in der Flüssigkeit kein Zinn mehr. Der entstandene gelbe Körper ist das metazinnsaure Zinnoxydul, nach der Formel: $SnO, Sn_5O_{10} + 4HO$ zusammengesetzt*). Es ist unlöslich in Wasser, verliert bei 140° C. das Wasser und wird braunschwarz. Beim Zutritt der Luft stärker erhitzt, absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Metazinnsäure. Salpetersäure oxydirt es schon bei gewöhnlicher Temperatur. Von Kali wird es zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, die beim Eindampfen metallisches Zinn ausscheidet, sich also wie eine Lösung von

*) Früher, wo Fremy für die Metazinnsäure die Formel Sn_3O_6 aufgestellt hatte, gab er dieser Verbindung die Formel: $SnO, Sn_3O_6 + 3HO$. Ich habe sie, nach Regnault, wie oben angegeben, geschrieben.

Metazinnsäure und von Zinnoxydul verhält. Salzsäure löst es zu Chlorür und demselben Chlorid, welches durch Auflösen von Metazinnoxydhydrat in Salzsäure entsteht. Fremy giebt an, dass die Reaction des Zinnchlorürs auf Metazinnoxydhydrat bisweilen ein Mittel abgeben könne, dieses Oxyd zu erkennen, z. B. wenn es mit Antimonoxyd gemengt sei. Ein metazinnsaures Zinnoxydul ist wahrscheinlich auch der gelbliche Niederschlag, welcher durch eine Lösung von Zinnchlorür in einer Salzsäure-Lösung von Metazinnoxydhydrat hervorgebracht wird (H. Rose). Das Zinnoxydhydrat (Zinnsäurehydrat) wird durch Zinnchlorür in eine ähnliche Verbindung umgewandelt, aber eine Lösung von Zinnchlorid wird durch Zinnchlorür nicht gefällt.

Es ist schon früher (S. 337) erwähnt worden, dass das Zinnsesquioxydul ebenfalls als eine Verbindung von Zinnoxydul mit Zinnoxyd, also als zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden könne.

Die Erkennung des Zinnoxyds und Unterscheidung der beiden Modificationen wird nach dem Mitgetheilten keine Schwierigkeit haben. Aus den sauren Lösungen beider Modificationen fällt übrigens Schwefelwasserstoff hellgelbes Schwefelzinn (Zinnsulfid), das von Kali, Ammoniak und Schwefelammonium gelöst wird. Der Niederschlag hat einige Aehnlichkeit mit Schwefelarsen, ist aber weit weniger lebhaft gelb und verflüchtigt sich nicht vollständig vor dem Löthrohre, sondern hinterlässt Zinnoxyd, das durch kohlensaures Natron reducirt werden kann.

Blutlaugensalz fällt aus den Lösungen einen weissen Niederschlag, der allmälig zu einer Gallerte erstarrt.

Metallisches Zink fällt weisses Oxydhydrat.

Die Anwendungen des Zinnoxyds sind mannigfaltig. Es macht die Gasflüsse undurchsichtig, milchweiss und wird deshalb zur Darstellung des Milchglases, des Emails und der milchweissen undurchsichtigen Glasur benutzt. Man gebraucht für diese Anwendungen gewöhnlich das aus einem Gemisch von Zinn und Blei durch Erhitzen unter Luftzutritt erhaltene gemengte Oxyd (Zinnasche). — Sehr fein zerriebenes und geschlämmtes Oxyd wird als Polirmittel benutzt. — Mit dem Thonerdehydrat hat das Zinnoxydhydrat darin Aehnlichkeit, dass es mit sehr vielen Farbstoffen unlösliche, gefärbte Verbindungen eingeht, und es werden deshalb die Zinnsalze wie die Thonerdesalze als Beizen (*Mordants*) benutzt.

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Phosphor.

Es sind drei Verbindungen des Zinns mit Schwefels bekannt, welche resp. dem Oxydul, dem Sesquioxydul und dem Oxyde entsprechen.

Zinnsulfuret. (Einfach-Schwefelzinn). Formel: SnS; in 100: Zinn 78,4, Schwefel 21,6.

Zinn und Schwefel vereinigen sich bei hoher Temperatur unter

Feuererscheinung zu diesem Sulfuret. Da aber das metallische Zinn mit dem Sulfuret in jedem Verhältnisse zusammenschmilzt, und da bei dem Processe, wegen der hohen Temperatur, leicht etwas Schwefel verdampft, ehe er in Verbindung tritt, so muss man, um ein von Zinn vollkommen freies Sulfuret zu erhalten, die geschmolzene Masse pulverisiren, wieder mit Schwefel mengen und nochmals glühen.

Das so bereitete Zinnsulfuret ist bleigrau, blättrig krystallinisch; es löst sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Zinnchlorür vollständig in Salzsäure auf.

Der braunschwarze Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in den Auflösungen von Zinnoxydulsalzen und von Zinnchlorür hervorbringt, ist ebenfalls Zinnsulfuret. Er trocknet zu einem schwarzen Pulver, das sich wie das auf trocknem Wege dargestellte Sulfuret verhält. Das Zinnsulfuret ist eine Sulfobase (Berzelius).

Zinnsesquisulfuret (Anderthalb Schwefelzinn). Formel: Sn_2S_3; in 100: Zinn 71,35, Schwefel 28,65.

Man erhält das Sesquisulfuret dadurch, dass man Zinnsulfuret mit $^1/_3$ seines Gewichtes Schwefel vermischt und das Gemisch in einer Retorte bei dunkler Rothglühhitze so lange erhitzt, bis nicht mehr Schwefel überdestillirt. Es ist, so dargestellt, eine graugelbe metallglänzende Masse, welche beim Zusammenschmelzen mit Schwefel keine höhere Schwefelungsstufe giebt, und welche durch starke Glühhitze in Schwefel und Sulfuret zerlegt wird. Mit concentrirter Salzsäure digerirt, giebt es Schwefelwasserstoff, es erhält eine lebhafter gelbe Farbe und wird durch Entziehung von Zinn in Zinnbissulfuret verwandelt. — Erhitzt man Zinnbissulfuret mässig stark, so bleibt Sesquisulfuret zurück (Berzelius).

Zinnsulfid (Zinnbissulfuret, Zweifach-Schwefelzinn). Formel: SnS_2; in 100: Zinn 64,45, Schwefel 35,55.

Der gelbliche Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffgas in einer Auflösung von Zinnchlorid hervorbringt, ist Zinnsulfid. Er trocknet zu gelbbraunen, etwas durchscheinenden Stücken, welche Wasser enthalten, das sie beim Erhitzen unter Decrepitation ausgeben.

Die Darstellung des Zinnsulfids auf trocknem Wege, durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zinn, gelingt nicht, weil bei der Vereinigung der beiden Körper die Temperatur höher steigt, als sie das Zinnsulfid, ohne zersetzt zu werden, ertragen kann, man erhält nur das Sulfuret. Wird aber beim Zusammentreffen von Zinn, Zinnoxyd oder Zinnsulfuret mit Schwefel in höherer Temperatur die freie Wärme durch einen verdampfbaren Körper — welcher dieselbe bindet — weggenommen, so entsteht Zinnsulfid und es tritt dann krystallisirt, in goldglänzenden Blättchen auf. Zahlreiche Vorschriften zur Darstellung desselben sind gegeben worden. Man mengt ein Amalgam aus 12 Zinn und 6 Quecksilber mit 7 Schwefel und 6 Salmiak und erhitzt das Gemenge in einem gläsernen Kolben oder Sublimirgefässe mehrere Stunden lang.

bei einer zuletzt bis zu mässiger Rothglühhitze gesteigerten Temperatur. Ferner: man erhitzt gleiche Theile Zinnfeilspähne, Schwefel und Salmiak, oder 10 Zinnsulfuret, 5 Schwefel, 4 Salmiak, oder 5 Zinnsulfuret und 8 Quecksilberchlorid oder endlich ein Gemisch aus Zinnoxyd, Schwefel und Salmiak.

Aus diesen Gemischen entweichen beim Erhitzen: Ammoniak, Schwefelammonium, ferner Salmiak und Zinnchlorid, welche sublimiren — bei Anwendung von Zinnamalgam sublimirt auch Zinnober — und es bleibt das Zinnsulfid grössten Theils auf dem Boden des Gefässes zurück, nur ein kleiner Antheil findet sich sublimirt. Nach L. Gmelin scheint der Process bei der Entstehung des Sulfids aus Zinn, Salmiak und Schwefel, oder analogen Gemischen, der folgende zu sein. Zuerst bildet sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Ammoniak, eine Verbindung von Zinnchlorür und Salmiak: $2\,Sn$ und $4\,(H_4\,N\,Cl)$ geben $2\,(H_4\,N\,Cl + Sn\,Cl)$ und $2\,H$ und $2\,H_3\,N$. Bei steigender Hitze entzieht dann der Schwefel die Hälfte des Zinns, während sich eine Verbindung von Zinnchlorid mit Salmiak nebst freiem Salmiak verflüchtigt: $2\,(H_4\,N\,Cl + Sn\,Cl)$ und $2\,S$ geben $Sn\,S_2$ und $H_4\,N\,Cl + Sn\,Cl_2$ und $H_4\,N\,Cl$. Es wird also im Allgemeinen Zinnchlorür oder Ammonium-Zinnchlorür mit Schwefel erhitzt.

Wenn der Process der Bereitung des Sulfids gut gelang, so besteht das Product aus zarten goldgelben oder bräunlichgelben metallglänzenden Schuppen, die sich zwischen den Fingern wie Talk anfühlen lassen. In diesem Zustande ist es unter dem Namen Musivgold (Mosaisches Gold, *Aurum musivum* oder *mosaicum*) schon sehr lange bekannt. Die Alchymisten schenkten demselben besondere Aufmerksamkeit. Man benutzt es zum goldfarbenen oder bronzefarbenen Anstrich (z. B. auf Gypsfiguren, Papier, Holz), indem man es, wie das Bronzepulver, mit Eiweiss, Firniss oder Lack aufträgt. Früher wurde es auch zum Bestreichen der Kissen an den Elektrisirmaschinen gebraucht.

Werden Schwefelwasserstoffgas und Zinnchloriddampf durch eine dunkelroth glühende Röhre geleitet, so tritt Zinnsulfid ebenfalls in prächtig goldglänzenden Flittern auf.

Wie schon oben angedeutet, kann das Zinnsulfid keine hohe Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden; es hinterlässt beim Erhitzen Sesquisulfuret und Sulfuret, indem Schwefel sublimirt. Die gewöhnlichen Säuren wirken nicht auf dasselbe, aber Königswasser zersetzt es.

Alkalische Sulfurete lösen das Sulfid leicht auf, indem Sulfosalze (Sulfostannate) entstehen. Es hat daher den Charakter einer Sulfosäure. Die Verbindung: $2\,Na\,S, Sn\,S_2 + 12\,HO$ (Natriumsulfostannat) kann krystallisirt erhalten werden.

Auch von den Alkalien wird das Sulfid leicht gelöst; diese Lösung enthält Sulfostannat und Stannat (Zinnsäure-Salz), z. B. $3\,Sn\,S_2$ und $3\,Ka\,O$ geben $2\,(Ka\,S, Sn\,S_2)$ und $Ka\,O, Sn\,O_2$.

Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf das Sulfid entsteht die Verbindung: $SnCl_2, 2SCl_2$ (siehe unten Zinnchlorid).

Selenzinn. Selen und Zinn schmelzen leicht zu einer grauen metallglänzenden Masse zusammen, wahrscheinlich $SnSe$, welche, an der Luft erhitzt, Selen ausgiebt und Zinnoxyd zurücklässt. — Die Verbindung $SnSe_2$ wird, nach Berzelius, durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorid mit Selenwasserstoff erhalten.

Phosphorzinn. Phosphor und Zinn vereinigen sich in höherer Temperatur direct zu einer schmelzbaren Verbindung, welche nach dem Erstarren silberweiss blättrig krystallinisch ist und 15 Proc. Phosphor enthält (Pelletier). Auf nassem Wege wird, nach H. Rose, Phosphorzinn als gelbes Pulver erhalten, wenn man die Verbindung von Zinnchlorid mit Phosphorwasserstoff (siehe diese unten) mit Wasser übergiesst. Es entspricht der Formel Sn_2P_3, oxydirt sich an der Luft sehr leicht, und entlässt, in Wasserstoffgas erhitzt, den Phosphor.

Verbindungen mit den Halogenen.

Zinnchlorür (Einfach-Chlorzinn). Formel: $SnCl$. Aequivalent: 93,45 oder 1168,2; in 100: Zinn 62,1, Chlor 37,9.

Man erhält das wasserfreie Chlorür durch Erhitzen von Zinn in Salzsäuregas; ferner durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Theilen Zinnfeilspähnen und Quecksilberchlorid in einer Retorte bis zum Rothglühen, wobei es in die angelegte Vorlage destillirt. Wenn man das wasserhaltige Chlorür in einem Tiegel entwässert, die geschmolzene Masse pulvert und aus einer beschlagenen Glasretorte destillirt, so geht ebenfalls Chlorür über.

Das Chlorür schmilzt bei 250°C. zu einer öligen Flüssigkeit, und verdampft in der Nähe der Glühhitze, jedoch nicht ohne dass ein Theil davon zersetzt wird. Beim Erstarren nach dem Schmelzen bildet es eine weisse oder grauweisse fettglänzende krystallinische Salzmasse.

Das wasserhaltige Chlorür kommt in grossen durchsichtigen Krystallen in den Handel, es ist das in den Färbereien benutzte Zinnsalz, und wird in chemischen Fabriken bereitet. Man behandelt, zur Darstellung desselben, Zinn in kleinen Stücken, sehr zweckmässig Zinndrehspähne, mit concentrirter Salzsäure in erhöhter Temperatur, decanthirt die entstandene Auflösung und bringt sie durch Verdampfen und Erkalten zur Krystallisation. Um jede Einmengung von Chlorid zu vermeiden, muss während der Auflösung des Zinns fortwährend Zinn im Ueberschusse vorhanden sein. Die Auflösung wird in grossen gläsernen Retorten vorgenommen oder in blanken kupfernen Kesseln, welche von der Säure nicht angegriffen werden, so lange metallisches Zinn ungelöst vorhanden ist. Oder man lässt das feuchte Salzsäuregas oder den Salzsäuredampf direct, wie sie aus dem Entwickelungs-Apparate kommen, in Vorlagen von Steinzeug treten, welche mit granulirtem Zinn ge-

füllt sind, und erhält so sogleich eine concentrirte Lösung, welche man über etwas granulirtem Zinn in Pfannen von Zinn verdampft (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 63, S. 124).

Das Zinnsalz stellt nadelförmige Krystalle oder grössere vierseitige Prismen dar, welche einen sehr unangenehmen, herben metallischen Geschmack besitzen. Nach Henry enthalten sie 2 Aeq. Wasser (Journal für praktische Chemie, Bd. 38, S. 57), während Turner 3 Aeq. und Berzelius 1 Aeq. darin angiebt. Vorsichtig bis 100° C. erhitzt, verliert das Salz den grössten Theil des Wassers, wo nicht alles; rasch erhitzt entweicht salzsäurehaltiges Wasser, indem ein Oxychlorür zurückbleibt, aus welchem in höherer Temperatur reines Chlorür abdestillirt werden kann (siehe oben).

In einer geringen Menge Wasser löst sich das Zinnsalz vollständig auf, durch eine grössere Menge Wasser wird es theilweis zersetzt; es scheidet sich ein milchweisses leichtes Pulver aus, ein basisches Salz (Oxychlorür): $SnCl, SnO + 2HO$; ein saures Chlorür bleibt in Lösung. Sowohl die Krystalle selbst als auch die Lösung derselben absorbiren Sauerstoff aus der Luft und es scheidet sich ein weisses unlösliches basisches Chlorid (Zinnoxychlorid) aus. Aus diesen beiden Ursachen kann eine klare wässerige Auflösung des Zinnsalzes selten erhalten werden, es wäre denn, dass man das Wasser vorher mit etwas Salzsäure angesäuert hätte. Gmelin leitet die Fällung beim Auflösen in Wasser nur von dem, an der Luft entstandenen, basischen Chloride her, oder von dem Luftgehalte des Wassers, das zur Bildung eines solchen basischen Salzes Veranlassung giebt. Wie Salzsäure, verhindert auch Weinsäure und Salmiak die Zersetzung des Salzes durch Wasser; die erstere, indem sie das basische Salz löst, der letztere, indem er mit dem Zinnchlorür (und Chlorid) ein leicht lösliches, weniger zersetzbares Doppelsalz bildet. Kalilauge löst das Zinnsalz vollständig auf; aus der Lösung scheidet sich beim Erwärmen Oxydul oder Metall ab (Seite 334).

Das Zinnchlorür wirkt in hohem Grade desoxydirend. Der Chemiker benutzt es wegen dieser Wirkung zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers, welches aus seiner Auflösung durch dasselbe metallisch gefällt wird, und als Reagens auf schweflige Säure in der Salzsäure. — In der Färbekunst wird es angewandt zum Desoxydiren von Indigo, Eisenoxyd und Manganoxyd auf Zeugen und Entfernung derselben, so wie als Beizmittel, namentlich zu Darstellung der rothen Farben (Ponceau) mit Cochenille. Anstatt der Kessel von Zinn, welche man früher ausschliesslich beim Rothfärben mit Zinnsalz benutzte, wendet man jetzt Kessel von Kupfer mit einem aufgelötheten Zinnstreifen an. Dieser Zinnstreif, welcher fortwährend mit der Flüssigkeit in Berührung stehen muss, verhindert, dass sich das Kupfer auflöst und dadurch die Farbe verändert, indem er das Kupfer chloropolar, also unlöslich in sauren Flüssigkeiten macht.

Das Zinnchlorür geht mit einigen anderen Chlormetallen Verbindun-

gen ein, die aus der gemeinschaftlichen Lösung der beiden Chlormetalle beim Verdampfen, meistens sehr gut krystallisirt erhalten werden. Graham giebt an, dass das Ammonium-Zinnchlorür und das Kalium-Zinnchlorür sowohl wasserfrei als auch mit 3 Aeq. Wasser krystallisiren können, z. B. $AmCl, SnCl$ und $AmCl, SnCl + 3HO$. Die Salze mit 3 Aeq. Wasser erhält man, nach Poggiale, in schönen langen büschelförmigen vereinigten Nadeln, welche durch Wasser zersetzt werden. Apjohn fand in einem octaëdrisch krystallisirten Ammonium-Zinnchlorür nur 1 Aeq. Wasser, und Mitscherlich führt in seinem Lehrbuche an, dass auch ein Kalium- und Ammonium-Doppelsalz mit 2 Aeq. Wasser existiren. Schmilzt man wasserfreies Zinnchlorür in Ammoniakgas, so absorbirt es $^1/_2$ Aeq. von diesem Gase (Persoz); es entsteht die Verbindung: $2SnCl + H_3N$ oder wahrscheinlich ein Doppelchlorür, analog dem Ammonium-Zinnchlorür, nämlich: $H_3SnCl, SnCl$, das ist, Stannammonium-Zinnchlorür. Barium-Zinnchlorür ist nach der Formel: $BaCl, SnCl + 4HO$ zusammengesetzt und dieselbe Formel hat auch das Strontiumsalz (Poggiale).

Zinnsesquichlorür, Sn_2Cl_3. — Zinnsesquioxydul löst sich in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die aus Goldlösung sehr schönen Goldpurpur fällt.

Zinnchlorid. Formel: $SnCl_2$; in 100: Zinn 45, Chlor 55.

Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Libav's rauchender Liquor (*Spiritus fumans Libavii*) schon den älteren Chemikern bekannt war.

Zur Darstellung desselben kann man über erhitztes Zinnchlorür, zertheiltes oder schmelzendes Zinn, die sich in einer Retorte befinden, trocknes Chlorgas leiten; das Product sammelt sich in der vorgelegten, trocknen, kalt gehaltenen Vorlage. Um es von überschüssigem Chlor zu befreien schüttelt man es mit Zinnfeile und rectificirt. Bequemer erhält man das Chlorid durch Destillation aus einem innigen Gemenge von 1 Thl. Zinnfeilspähnen und 4 bis 5 Thln. Quecksilberchlorid. Schon bei gelinder Hitze geht es über. — Man erhält es ferner durch Destillation des wasserhaltigen Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure, welche das Wasser zurückhält, so wie durch Destillation eines Gemenges von schwefelsaurem Zinnoxyd (siehe dieses) und Kochsalz. Um es von dem Eisenchlorid zu befreien, welches bei der Bereitung auf letztere Weise hineinkommt, destillirt man es nochmals mit Schwefelsäure, so wie das auf die eine oder andere Weise erhaltene Präparat, wenn es nöthig, durch Rectification gereinigt werden kann.

Das Zinnchlorid ist sehr dünnflüssig, farblos und höchst ätzend.

Das specifische Gewicht ist 2,267 bei 0° C. Es bleibt noch bei — 20° C. flüssig, raucht, wie erwähnt, an der Luft sehr stark, indem es mit dem Wasser der Luft eine weniger flüchtige Verbindung eingeht.

Es siedet bei 115,4°C.; der Dampf besitzt das specifische Gewicht 9,2 (Dumas).

Aus der Luft zieht das Chlorid allmälig Wasser an und es bilden sich Krystalle von wasserhaltigem Chlorid. Vermischt man das Chlorid mit ohngefähr einem Drittheile seines Gewichts Wasser, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse (Zinnbutter). Durch eine grössere Menge Wasser wird dieselbe gelöst und diese Lösung giebt nun, nach Lewy, beim Verdampfen zerfliessliche Krystalle von: $SnCl_2 + 5HO$, welche über Schwefelsäure 3 Aeq. Wasser entlassen.

Auflösungen von Zinnchlorid, aus denen durch Verdampfen wasserhaltiges Chlorid von der angegebenen Formel erhalten werden kann, entstehen: durch Auflösen von Zinn in verdünnter Salpetersalzsäure, welche nicht überschüssige Salpetersäure enthält, — durch Behandeln einer Auflösung von Zinnsalz (Zinnchlorür) mit Chlorgas, bis dieselbe Quecksilberchloridlösung nicht mehr fällt, oder bis sich freies Chlor durch den Geruch zu erkennen giebt, — durch Vermischen einer Auflösung von Zinnsalz mit Salzsäure und Erhitzen unter Hinzufügung von Salpetersäure.

Erwärmt man das mittelst Salpetersäure bereitete Zinnoxydhydrat, das Metazinnoxydhydrat, mit Salzsäure, decanthirt nun den Ueberschuss der Säure und fügt man dann Wasser hinzu, so entsteht ebenfalls eine Lösung, aber diese verhält sich, wie Seite 338 u. f. ausführlich besprochen, abweichend von der Lösung des wasserfreien oder wasserhaltigen Chlorids und den auf vorhin angegebene Weise dargestellten Lösungen. Man kann deshalb, sowie zwei Modificationen des Zinnoxyds, auch zwei Modificationen des Zinnchlorids annehmen, ein Zinnchlorid ($_aSnCl_2$) und ein Metazinnchlorid ($_bSnCl_2$).

Wie das Zinnchlorür, wird auch das Zinnchlorid in der Färbekunst als Beizmittel, zum Aviviren u. s. w. benutzt, und Auflösungen desselben werden gewöhnlich von den Färbern auf manchfaltige Weise für die verschiedenen Zwecke dargestellt. So wird, zur Darstellung des sogenannten salpetersauren Zinns der Färber, in ein Gemisch aus 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure, das man durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser kalt erhält, gekörntes Zinn so lange eingetragen, als davon noch aufgelöst wird. Die erhaltene Auflösung ist unter den Namen Zinnsolution, Composition, Physik bekannt und die mit Hülfe derselben gewonnenen Farben werden Physikfarben genannt. Meistens wird in der Lösung neben Chlorid auch Chlorür enthalten sein. Eine in den Färbereien ebenfalls anwendbare Lösung des Zinnchlorids resultirt, wenn man Salzsäure von 21 bis 22°B. in einem verzinnten Kessel mit Zinn sättigt, bis die Lösung 58°B. zeigt, 16 Quart dieser Lösung mit 10 Quart Salzsäure und 12 Pfd. Schwefelsäure vermischt, das Gemisch zum Kochen erhitzt und 8 Pfd. Natronsalpeter nach und nach zusetzt. Die Lösung, welche 65° B. zeigt, giebt beim Eindampfen Krystalle.

Das Zinnchlorid ist ausgezeichnet durch die Fähigkeit, sich mit den verschiedenartigsten Körpern zu vereinigen. Die interessantesten dieser Verbindungen sollen in dem Folgenden kurz besprochen werden.

Zinnchlorid und Ammoniak. Wasserfreies Zinnchlorid absorbirt Ammoniakgas und giebt damit eine weisse pulvrige Verbindung, die, ohne Zersetzung zu erleiden, sublimirt werden kann und sich dann noch vollständig in Wasser auflöst. Die Lösung gelatinirt bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, beim Erhitzen sogleich. Die Verbindung ist, nach H. Rose (Pogg. Annal., Bd. 24, S. 163): $SnCl_2 + H_3N$ oder H_3SnN, Cl_2 (Stannammoniumchlorid). Granville und Persoz fanden 2 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Chlorid.

Zinnchlorid und Phosphorwasserstoff. Zinnchlorid absorbirt Phosphorwasserstoffgas, ohne dass sich Salzsäure bildet. Die entstandene Verbindung, der Formel: $3 SnCl_2 + H_3P$ entsprechend, ist ein gelber fester Körper, der an der Luft raucht und Feuchtigkeit anzieht. Wasser, Säuren und Alkalien entwickeln daraus Phosphorwasserstoffgas; bei der Destillation entweichen Salzsäure und Phosphor, und Zinnchlorür bleibt zurück (H. Rose, Pogg. Ann., Bd. 24, S. 159).

Zinnchlorid und Stickstoffoxyd. Nach Kuhlmann absorbirt das Zinnchlorid begierig Stickstoffoxydgas und giebt damit eine krystallinische Verbindung, die destillirt werden kann. Im Wasser zerfällt sie in Stickstoffoxyd, welches entweicht, und in Zinnchlorid, welches in Lösung geht.

Zinnchlorid und Schwefelsäure. Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird vom Zinnchlorid begierig aufgenommen, und es bildet sich endlich eine starre, wasserklare Masse (H. Rose, Pogg. Annal., Bd. 44, S. 326).

Zinnchlorid und Schwefelsuperchlorür. Die Verbindung dieser beiden Chloride ist schon II. 1, S. 133 erwähnt. Sie wird erhalten, wenn man auf Zinnsulfid (Musivgold), das sich in einer Kugelröhre befindet, bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlorgas wirken lässt. Das Sulfid zerfliesst anfangs zu einer braunen Flüssigkeit, später erstarrt diese zu schönen gelben Krystallen. Hat man die Glasröhre neben der Kugel etwas erweitert, so lässt sich die Verbindung, durch gelinde Hitze, im Chlorgasstrome in diese Erweiterung treiben. An der Luft bildet die Verbindung dicke Nebel, indem sie durch die Feuchtigkeit zersetzt wird; man muss deshalb die Röhre, in welcher sie dargestellt ist, zuschmelzen, wenn sie aufbewahrt werden soll. Mit Wasser giebt sie eine von ausgeschiedenem Schwefel milchichte Flüssigkeit, die sauer reagirt (Pogg. Annal., Bd. 42, S. 517).

Zinnchlorid und Cyanwasserstoff. Leitet man über Zinnchlorid den Dampf von wasserfreier Blausäure, so entsteht eine Verbindung in farblosen, kleinen, das Licht stark brechenden Krystallen. Die Verbindung ist äusserst flüchtig, raucht an feuchter Luft und zersetzt sich (Klein, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, Seite 85).

Zinnchlorid und Zinnsulfid. Schwefelwasserstoffgas wird von Zinnchlorid absorbirt, indem Chlorwasserstoffsäuregas entweicht. Die entstehende Verbindung ist flüssig, gelblich oder röthlich und entspricht der Formel: $SnS_2, 2SnCl_2$. Sie giebt beim Erhitzen das Chlorid aus und wird durch Wasser unter Abscheidung des Sulfids zersetzt (Dumas).

Das Zinnchlorid bildet mit den Chlorüren der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle Doppelsalze, welche zum Theil in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden können. Man bereitet sie durch Verdunsten der gemischten Auflösungen der Chloride. Die folgenden mögen specieller betrachtet werden.

Ammonium-Zinnchlorid krystallisirt wasserfrei in Octaëdern und ist nach der Formel: $AmCl, SnCl_2$ zusammengesetzt, entspricht also dem Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), mit welchem es auch gleiche Form hat. Vermischt man concentrirte Lösungen der beiden Chloride, so scheidet es sich als weisses krystallinisches Pulver aus und wird unter dem Namen Pinksalz (vom englischen Worte *pink*, hellroth) in Kattundruckereien als Beize benutzt. Es löst sich in 3 Thln. Wasser von 14° C., die concentrirte Lösung erträgt Siedehitze, ohne Zersetzung zu erleiden, aus einer verdünnten Lösung scheidet sich beim Erhitzen alles Zinn als Oxydhydrat aus, wodurch es eben vorzüglich befähigt wird, als Beizmittel zu dienen (Boullay, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 39, Seite 101, auch Lewy, Journal für praktische Chemie, Bd. 37, Seite 479).

Runge meint, dass bei dem Tafeldruck die Pinksalztafelfarben die Thonbeiztafelfarben verdrängen werden, da die Farbestoffe in Pinksalzlösung löslich sind. Bei den Thonbeiztafelfarben beruht die Befestigung der darin enthaltenen Farben auf der Faser in einem Entweichen von Essigsäure beim Trocknen; die unlösliche Farbenverbindung bleibt auf dem Zeuge theils chemisch mit der Faser verbunden, theils anhaftend. Daher sind die Muster häufig pulverig und matt und leicht herunter zu waschen. Anders ist es mit der Pinksalztafel; diese wird beim Trocknen nicht zersetzt, aber auf dem Zeuge sogleich; die Faser eignet sich den Farbestoff mit dem Zinnoxyde an, und zwar so vollständig, dass der Kattun sogleich nach dem Trocknen gespühlt werden kann. Die Muster erscheinen klar, satt gefärbt. Baumwolle und Seide nehmen diese Farben am leichtesten auf, auch Leinwand, und es ist so das Mittel gefunden, diese Faser mit allen Farben zu versehen. Wollenzeug muss nach dem Drucken gedämpft werden, auch bei Seide ist dies in manchen Fällen gut. Man darf die Farben nicht mit Wasser verdünnen, sondern man muss zur Verdünnung Pinksalzlösung anwenden, dadurch werden sie leider oft zu theuer (Dingler's Polytechnisches Journal, Bd. 132, Seite 235).

Kalium-Zinnchlorid entspricht völlig dem Ammoniumsalze, es ist $KaCl, SnCl_2$ und krystallisirt, wie das Ammoniumsalz, in Octaëdern (Boullay, Lewy). — Natrium-Zinnchlorid krystallisirt mit 5 Aeq.

Wasser in kleinen säulenförmigen Krystallen. — Das Strontiumsalz krystallisirt in Prismen; das Magnesiumsalz in Rhomboëdern, das Calciumsalz ebenfalls; die Krystallform des Bariumsalzes ist nicht bestimmt. Alle diese letzten Salze enthalten, wie das Natrium-Zinnchlorid, 5 Aeq. Wasser.

Bemerkenswerth sind noch die Verbindungen, welche das Zinnchlorid mit Aether, den zusammengesetzten Aetherarten, Alkohol und ähnlichen Flüssigkeiten bildet. Sie können zum Theil sehr gut krystallisirt erhalten werden, sind aber sehr leicht zersetzbar. Die Aetherverbindung ist nach der Formel: $2\,(C_4H_5O) + SnCl_2$ zusammengesetzt und stellt glänzende rhombische Tafeln dar, die sich unzersetzt verflüchtigen, in Aether lösen, aber durch Wasser zersetzt werden (Kuhlmann, Lewy a. a. O.). — Die Verbindung mit Oxaläther enthält auf 1 Aeq. des Chlorids 1 Aeq. des Aethers.

Zinnbromür, $SnBr$. — Das Bromür wird, wie das Chlorür, durch Erhitzen von Zinn in Bromwasserstoffsäuregas oder durch Erhitzen von Zinn mit Quecksilberbromid erhalten. Es ist eine grauweisse krystallinische Masse, welche, an der Luft erhitzt, Bromid giebt, mit Zurücklassung von Oxyd. Die Lösung desselben, sowie die durch Behandeln von Zinn mit wässeriger Bromwasserstoffsäure dargestellte Lösung, wird beim Abdampfen gallertartig und giebt keine Krystalle (Löwig).

Zinnbromid, $SnBr_2$ — Das Bromid ist nicht, wie das Chlorid, flüssig, sondern eine feste weisse krystallinische Masse, welche leicht schmilzt, zu Nadeln sublimirt und an der Luft Nebel bildet. Man erhält es direct durch Zusammenbringen von Zinn mit Brom oder von Bromür mit Brom. Die Vereinigung des Metalls mit Brom kann unter Feuererscheinung erfolgen.

Zinnjodür: SnJ und Zinnjodid: SnJ_2. — Die neueste Untersuchung über die Verbindungen des Zinns mit Jod ist von Th. Henry (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38., S. 52).

Giebt man zu einer warmen concentrirten Auflösung von Zinnchlorür eine concentrirte Lösung von Jodkalium in geringem Ueberschusse, so schiesst beim Erkalten Zinnjodür, SnJ, in schönen gelbrothen nadelförmigen Krystallen an, welche ohne Zersetzung in Wasser löslich sind (Boullay). Werden diese Krystalle bei Ausschluss der Luft erhitzt, so schmelzen sie und verwandeln sich in eine tiefrothe Masse von krystallinischer Textur, die ein mennigrothes Pulver giebt. Diese ist ebenfalls das Jodür. In diesen Formen lässt sich das Jodür auch direct durch Vereinigung von Jod mit Zinn erhalten.

Erhitzt man gleiche Aequivalente Zinn, in Feilspähnen, und Jod (2 Thle. Zinn, 1 Thl. Jod), so tritt beim Schmelzpunkte des Jods eine heftige Reaction ein und es entsteht eine braune durchsichtige krystallinische Masse, welche von Gay-Lussac und Rammelsberg für das Jodür genommen wurde, welche aber, nach Henry, ein Gemenge von Jodür und Jodid ist. In der braunen Masse findet sich nämlich ein Regulus von

metallischem Zinn, dessen Gewicht dem etwa verflüchtigten Jod nicht entspricht, sondern grösser ist. Setzt man der Masse ohngefähr ebenso viel Zinn, als sich ausgeschieden hat, in fein zertheiltem Zustande zu und erhitzt man sie dann wieder, so erhält man das rothe krystallinische Jodür als Rückstand, neben etwas unverbundenem Zinn, das leicht getrennt werden kann. Zugleich tritt ein orangerothes Sublimat auf, das hie und da in glänzenden Nadeln erscheint. Dies Sublimat ist Zinnjodid: SnJ_2.

Wird das Jodür, auf die eine oder andere Weise bereitet, bei Zutritt der Luft, z. B. in einem offenen Porzellantiegel erhitzt, so sublimirt sich dann ebenfalls Jodid in orangerothen Krystallen, die in einer über den Tiegel gehaltenen Papierdüte aufgefangen werden können, und es bleibt ein Oxyjodür zurück. Daher resultirt bei der Darstellung des Jodürs oder beim Erhitzen desselben, wenn die Luft nicht vollständig ausgeschlossen ist, ein oxydhaltiges Präparat und ein Sublimat von Jodid.[1]

Trägt man in eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür Jod ein, so scheidet sich Zinnjodür aus und in der Flüssigkeit bleibt eine Verbindung von Chlorür und Jodür, welche beim Verdampfen in strohgelben Krystallen anschiesst, die durch Wasser unter Ausscheidung von rothem Jodür zersetzt werden. Sie entsprechen der Formel: $SnCl$, SnJ. Giebt man zu der Lösung des Zinnchlorürs Jod im Ueberschuss, so kann man, jedoch schwierig, daraus beim Verdampfen Krystalle von Jodid erhalten (Th. Henry a. a. O.). Berzelius (Lehrbuch) führt an, dass man durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure das Zinnjodid in gelben seidenglänzenden Krystallen gewinnen könne, die von Wasser zersetzt würden und beim Kochen ganz in Jodwasserstoffsäure und Zinnoxyd zerfielen.

Das Zinnjodür bildet mit den Jodüren der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle krystallisirbare Verbindungen, die man entweder direct durch Auflösen von Zinnjodür in der Lösung der betreffenden Jodüre oder dadurch bereiten kann, dass man Zinnchlorürlösung mit einer concentrirten Lösung dieser Jodüre vermischt, wo sie auskrystallisiren. Sie werden durch Wasser zersetzt und müssen deshalb aus Alkohol umkrystallisirt werden. — Das Kalium-Zinnjodür krystallisirt in seidenglänzenden gelblichen Nadeln; es ist $KaJ, 2\,SnJ$; das Natrium-Zinnjodür, $NaJ, 2\,SnJ_2$, gleicht dem vorigen Salze, ist aber löslicher; das Ammonium-Zinnjodür hat die Formel: AmJ, SnJ (Boullay).

Fluorzinn. Die Auflösung des Zinnoxyduls in Fluorwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen im Vacuo kleine glänzende Krystalle von Zinnfluorür, die sich an der Luft in ein Oxyfluorid verwandeln. Das Fluorid krystallisirt nicht, die Lösung gerinnt beim Erhitzen (Berzelius).

Kiesel-Zinnfluorid, $3\,SnFl_2, 2\,SiFl_3$, ist löslich und schiesst in langen Prismen an. Es wird durch die Luft unter Ausscheidung von kieselsaurem Zinnoxyd zersetzt (Berzelius).

Cyanzinn. Eine Lösung von Cyankalium bringt in Zinnchlorür- und Zinnchlorid-Lösungen einen weissen Niederschlag hervor.

Zinn-Eisencyanür, 2 SnCy, FeCy, Ferrocyanzinn, $Sn_2(Cy_3Fe)$, ist der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in der Lösung der Zinnoxydulsalze hervorbringt. Die Auflösung des Zinnchlorids wird durch Blutlaugensalz nach einiger Zeit gelatinirt.

Rhodanzinn ist noch nicht gekannt.

Sauerstoffsalze der Zinnoxyde.

Schwefelsaures Zinnoxydul. Wenn man Zinn mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, so resultirt eine Salzmasse von schwefelsaurem Zinnoxydul, vorausgesetzt, dass das Zinn im Ueberschusse vorhanden war. Diese löst sich mit brauner Farbe in Wasser, und aus der heissen Lösung schiessen beim Erkalten nadelförmige Krystalle an.

Aus einer Lösung von gefälltem, feuchtem Zinnoxydulhydrat in erwärmter verdünnter Schwefelsäure setzen sich, wenn sie gesättigt ist, blättrige perlmutterglänzende Krystalle ab (Bouquet, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, Seite 278). — Aus einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure das Salz krystallinisch aus und kann dann umkrystallisirt werden.

Das schwefelsaure Zinnoxydul ist sehr löslich in Wasser; die Lösung lässt bald ein weisses basisches Salz fallen. Mit den schwefelsauren Alkalien bildet es Doppelsalze, deren Lösung nicht beständiger ist. Beim Glühen hinterlässt es Zinnoxyd.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Zinnsalz, welche natürlich neben Chlorür auch Schwefelsäure-Salz enthält, wird in der Färbekunst als Beize benutzt (Bancroft's Beizmittel).

Schwefelsaures Zinnoxyd. Zinn verwandelt sich beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure in Oxydsalz. Kraskowitz empfiehlt, 1 Thl. gekörntes Zinn in einem eisernen Kessel mit 3 Thln. Vitriolöl zu erhitzen. Es tritt heftige Reaction ein, so dass man den Kessel durch kaltes Wasser kühlen muss. Aus dem entstandenen Salze treibt man durch Erhitzen die überschüssige Schwefelsäure aus und entfernt durch Zerreiben das noch beigemengte Zinn. Das so erhaltene Präparat dient zur Bereitung des Chlorids (Seite 351). Von dem Verhalten der Hydrate der Zinnoxyde, sowie der Salzsäure-Lösungen der Zinnoxyde gegen Schwefelsäure ist bei Zinnoxyd ausführlich gesprochen worden.

Schwefligsaures Zinnoxydul. Das Verhalten des metallischen Zinns gegen wässerige schweflige Säure ist Bd. II. 1, S. 242 auseinandergesetzt worden; es entstehen Schwefelzinn, das sich ausscheidet, und schwefligsaures Zinnoxydul, welches in der Lösung bleibt. Eine Lösung von Zinnchlorür giebt mit schwefligsaurem Natron einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Zinnoxydul.

Salpetersaures Zinnoxydul. Eine Lösung des Salzes wird durch Auflösen von Zinnoxydul oder Zinnoxydulhydrat in sehr verdünnter kalter Salpetersäure erhalten. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Oxydhydrat sehr leicht.

Trägt man Zinn in sehr verdünnte kalte Salpetersäure, so geht derselbe Process vor, welcher beim Auflösen von Eisen in kalter verdünnter Salpetersäure vorgeht (Bd. II. 2, Seite 764); es werden nämlich die Säure und das Wasser in einem solchen Verhältnisse zerlegt, dass der Wasserstoff des Wassers und der Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak zusammentreten können. Die Lösung enthält daher salpetersaures Zinnoxydul und salpetersaures Ammon; sie wird, wie die Lösung des salpetersauren Zinnoxyduls, durch Erhitzen zersetzt.

Salpetersaures Zinnoxyd. Wie bei Zinnoxyd besprochen, löst sich das gefällte Zinnoxydhydrat reichlich in Salpetersäure. Bei gehöriger Concentration der Säure scheiden sich aus der entstandenen Lösung seidenglänzende Schuppen aus. Beim Erhitzen wird die Lösung zersetzt; es fällt Zinnoxydhydrat nieder. Metazinnoxydhydrat wird nicht von Salpetersäure gelöst.

Chlorsaures Zinnoxydul. Frisch gefälltes Zinnoxydulhydrat löst sich in abgekühlter wässeriger Chlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese entmischt sich aber nach wenigen Minuten unter heftigen Detonationen und Erwärmung, wird gallertartig und enthält Chlorid, Oxyd und freie Chlorsäure (Wächter).

Jodsaures Zinnoxydul kann durch wechselseitige Zersetzung von Zinnchlorür und jodsaurem Natron als weisser Niederschlag erhalten werden. Derselbe färbt sich aber bald dunkler durch Ausscheidung von Jod (Rammelsberg).

Kohlensaures Zinnoxydul existirt nicht.

Phosphorsaures Zinnoxydul und Zinnoxyd. Die Auflösungen von Zinnchlorür und Zinnchlorid werden durch phosphorsaures Natron weiss gefällt. Der Niederschlag lässt sich zu einem Glase schmelzen.

Phosphorigsaures Zinnoxydul. Das Salz wird durch wechselseitige Zersetzung von Zinnchlorür und phosphorigsaurem Ammon als weisser Niederschlag erhalten, der Formel: $2\,SnO, PO_3 + HO$ entsprechend. Es giebt, mit Salpetersäure behandelt, phosphorsaures Zinnoxyd. Die Lösung in Salzsäure wirkt sehr kräftig desoxydirend (H. Rose).

Phosphorigsaures Zinnoxyd. Wird wie das Oxydulsalz aus Zinnchlorid als weisser Niederschlag erhalten, der zu einer glasigen Masse eintrocknet. Beim Erhitzen wird das Oxyd durch die phosphorige Säure zu Oxydul desoxydirt, deshalb entweichen dabei weder Wasserstoffgas, noch Phosphorwasserstoffgas (H. Rose).

Borsaures Zinnoxydul. Durch wechselseitige Zersetzung als weisser krystallinischer Niederschlag zu erhalten, der in der Hitze verglast.

Chromsaures Zinnoxydul. Tröpfelt man eine Auflösung von

Zinnchlorür in eine Lösung von neutralem chromsauren Kali, so scheidet sich die Verbindung in bräunlichen Flocken aus. Verfährt man umgekehrt, so wird die Chromsäure durch das Chlorür reducirt und es entsteht ein grünlicher Niederschlag (Berzelius). Das Salz hinterlässt beim Glühen einen violetten Rückstand (zinnsaures Chromoxyd?).

Chromsaures Zinnoxyd. Durch wechselseitige Zersetzung von Zinnchlorid und chromsaurem Kali als citrongelber Niederschlag zu erhalten, der beim Trocknen braungelb durchscheinend wird und geglüht einen violetten Rückstand hinterlässt (zinnsaures Chromoxyd?). Diese violette Verbindung ist in der *Pink-colour* enthalten, welche als rothe Farbe auf Fayence benutzt wird (Bd. II. 2. S. 629).

Zur Bestimmung und Scheidung des Zinns. — Verbindungen des Zinns, welche beim Erhitzen Zinnoxyd hinterlassen oder welche sich beim Erhitzen unter Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandeln, werden auf diese Weise analysirt. 100 Zinnoxyd entsprechen 78,38 Zinn.

Befindet sich das Zinn in saurer Lösung (Chlorür, Chlorid, Oxydul, Oxyd), so fällt man es aus der Lösung als Schwefelzinn (Sulfuret oder Sulfid). Das Sulfid fällt langsamer nieder als das Sulfuret und man muss die Flüssigkeit, nachdem das Sulfid abgeschieden, lose bedeckt so lange an der Luft stehen lassen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, weil eine geringe Menge Sulfid vom Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird. Das aus zinnsauren Alkalien durch Uebersättigen der Lösung gefällte Zinnoxydhydrat verwandelt sich ebenfalls bei anhaltendem Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfid. Das Schwefelzinn wird gesammelt, getrocknet und durch Rösten in einem Porzellantiegel in Zinnoxyd verwandelt. Beim Rösten des Sulfids muss man die Temperatur sehr vorsichtig und langsam steigern, weil dasselbe etwas flüchtig. Das Filter wird obenauf verbrannt, und schliesslich kann man das Oxyd mit ein Paar Tropfen Salpetersäure befeuchten und nochmals glühen.

Lösungen, welche Zinnchlorid oder Zinnoxyd neben Salzsäure enthalten, dürfen nicht durch Abdampfen concentrirt werden, weil sich dabei Zinnchlorid verflüchtigt.

In Säuren unlösliches Zinnoxyd, z. B. natürliches, wird durch Schmelzen mit Kalihydrat in lösliches zinnsaures Kali verwandelt. Man bedarf dazu eines Silbertiegels, deshalb zieht H. Rose das folgende Verfahren zum Aufschliessen vor, bei welchem ein Porzellantiegel benutzt werden kann. Man mengt das zerriebene Zinnoxyd mit 3 Thln. trockenen kohlensauren Natrons und 3 Thln. Schwefels und schmilzt das Gemenge in dem kleinen, gut bedeckten Tiegel über der Spirituslampe. Wenn der überschüssige Schwefel fortgedampft und der Inhalt des Tiegels vollkommen geschmolzen ist, lässt man den Tiegel bei aufgelegtem Deckel vollständig erkalten und bringt ihn dann in ein Becherglas mit Wasser, wo sich der Inhalt vollständig auflösen wird, wenn das Zinn-

oxyd rein war. Man filtrirt eventuell von den ungelösten Schwefelmetallen ab und fällt aus der Lösung durch verdünnte Salzsäure Schwefelzinn.

In Legirungen des Zinns mit solchen Metallen, welche durch Salpetersäure in lösliche Salpetersäure-Salze übergeführt werden, bestimmt man das Zinn am besten durch Behandeln desselben mit Salpetersäure. Die möglichst zerkleinerte Legirung wird in einem geräumigen Kolben oder einer Digerirflasche nach und nach mit Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht in kleinen Antheilen übergossen, bis bei fortgesetzter Digestion nicht mehr rothe Dämpfe entweichen. Man verdünnt dann mit Wasser, erwärmt und filtrirt die Lösung von dem Zinnoxyd ab. Das Zinnoxyd wird ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht, das Filter oben aufliegend verbrannt. Die Methode, deren Genauigkeit zu einer Zeit in Zweifel gezogen wurde, giebt, nach H. Rose, völlig genaue Resultate, wenn sie mit erforderlicher Sorgfalt ausgeführt wird. Man kann nach derselben das Zinn vom Kupfer, Blei, Wismuth, Silber, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan trennen.

In Lösungen, welche das Zinn neben Metallen enthalten, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden (z. B. Eisen, Zink, Nickel u. s. w.), lässt sich natürlich das Zinn von diesen Metallen durch Schwefelwasserstoff trennen.

Findet sich in einer Lösung Zinn neben Metallen, deren Sulfurete nicht von Schwefelammonium gelöst werden, so übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, giebt dann gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu und digerirt in verschlossenen Digerirflaschen. Aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Lösung des Zinnschwefelsalzes fällt man durch verdünnte Salzsäure Zinnsulfid, das man, wie oben angegeben, weiter behandelt. Hat man Zinnoxyd im trockenen Zustande gemengt mit den Oxyden der Metalle fraglicher Art, so lässt sich die Trennung durch Schmelzen mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel bewerkstelligen (siehe oben).

Zur Analyse der Verbindungen des Zinnoxyds (der Zinnsäure) mit Alkalien hat H. Rose ein äusserst bequemes und genaues Verfahren angegeben. Man mengt die geglühte, fein zerriebene und dann gewogene Verbindung in einem Tiegel von Porzellan mit ohngefähr dem fünffachen Salmiak, erhitzt, mengt den Rückstand wieder mit Salmiak, erhitzt wieder und wiederholt diese Operationen, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht verliert. Es ist dann alles Zinn als Zinnchlorid vollständig entwichen und das Alkali in Chlorür verwandelt, aus welchem man die Menge des Alkalis berechnet. Ein dreimaliges Erhitzen mit Salmiak reicht gewöhnlich zur vollständigen Zersetzung aus. Man steigert zweckmässig die Temperatur nie bis zum Schmelzen des Rückstandes, damit sich derselbe mit Salmiak mischen lässt.

Hüttenmännische Gewinnung des Zinns.

Das allein wichtige Zinnerz ist das Zinnoxyd, von den Mineralogen Zinnstein genannt. Dies Erz findet sich theils auf Gängen, welche das Urgebirge durchziehen, theils in sogenannten Stockwerken, das heisst eingesprengt in grossen Gebirgsmassen, welche von den älteren Gebirgen umgeben sind und welche oft sehr in die Tiefe gehen, theils endlich in aufgeschwemmtem Lande. Im letzteren Falle stellt das Erz abgerundete Körner von verschiedener Grösse dar, welche Lager bilden (Zinnseifen), die von Grand und Thon bedeckt sind.

Die Entstehung dieser abgerundeten Körner des Zinnerzes, welche Stromzinn genannt werden, ist leicht erklärlich; sie stammen aus zertrümmerten und zersetzten Gängen oder Stockwerken her, welche durch die Fluth von der ursprünglichen Lagerstätte weggeschwemmt wurden. Wegen des grossen specifischen Gewichtes des Zinnoxyds fand dabei eine sehr vollständige Trennung der leichteren Gesteine, wie beim Abschlämmen, Statt, indem diese weiter weggespült wurden, und da die schweren Mineralien, welche den Zinnstein auf Gängen und Stockwerken begleiten, so Arsenkies, Schwefelkies u. s. w., zersetzt und so ebenfalls entfernt wurden, so ist das Stromzinn fast völlig frei von Erzen anderer Metalle und kann daher ein sehr reines Zinn mit Leichtigkeit liefern.

Die Schwierigkeit oder Umständlichkeit der Gewinnung des Zinns aus dem in Stockwerken eingesprengt oder auf Gängen vorkommenden Zinnerze liegt darin, dass die Menge desselben im Verhältniss zur Menge der Bergart und der es begleitenden fremden Erze oft äusserst unbeträchtlich ist, nämlich bisweilen nur $^1/_3$ Proc. beträgt. Man schlägt bei der Verarbeitung dieses Zinnerzes im Wesentlichen denselben Weg ein, welchem das Stromzinn der Zinnseifen seine Entstehung und Reinigung verdankt. Man zerkleinert, zerpocht nämlich zuvörderst die rohen Erze und schlämmt sie wiederholt, um die specifisch leichteren Theile fortzuschaffen (Zinnwäsche). Hierauf wird das zerkleinerte Erz geröstet, um die fremden, specifisch schwereren Erze, wie Arsenkies und Schwefelkies, zu zersetzen, mürbe und abschlämmbar zu machen; dann wird wieder geschlämmt. Die Concentrirung durch wiederholtes Rösten und Schlämmen wird so weit getrieben, dass aus dem Rückstande (dem Schlich) ohngefähr 50 Proc. Zinn durch Reduction gewonnen werden. Bei dem Rösten, was meistens in einem Flammenofen ausgeführt wird, fängt man die entweichende arsenige Säure (den weissen Arsenik) in Kammern (Giftfängen) auf, welche hinter diesem Ofen angebracht sind (siehe Arsen).

Fig. 52 und 53 (s. f. S.) zeigen einen Ofen, wie er in Sachsen zum Ausschmelzen des Zinns benutzt wird. Die Höhe des Ofens beträgt

10 Fuss; die Wände des Schachtes (*A*) sind Granitplatten; die Sohle besteht aus einem Granitstücke (*D*), so geschnitten, dass es nach der Brust des Ofens zu steil abfällt; *o* ist die Form für das Gebläse. *B* ist der äussere Tiegel (Vortiegel), aus Granitplatten gebildet und mit Gestübbe ausgekleidet; von der tiefsten Stelle dieses Tiegels führt ein Canal in den Tiegel oder Kessel *C* (Stickheerd, Stickkessel).

Fig. 52.

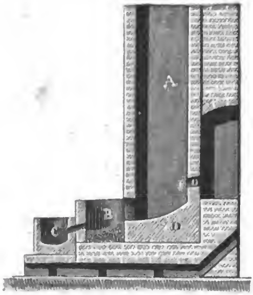
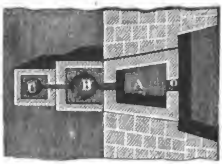


Fig. 53.



Das Erz (der Schlich) wird nebst Schlacken und Abfallproducten mit Kohlen in abwechselnden Schichten in den Ofen gebracht. Die Reduction des Zinnoxyds erfolgt vorzüglich durch das Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas der Ofenluft. Zinn und Schlacke fliessen unausgesetzt in den Tiegel *B*. Von Zeit zu Zeit zieht man die Schlacke ab. Wenn *B* mit geschmolzenem Metall angefüllt ist, öffnet man den Abzugscanal, so dass das Zinn nach *C* fliesst.

In England wendet man zum Ausschmelzen des aufbereiteten Zinnerzes der Gänge und Stockwerke (Bergzinn) Flammenöfen an. Man mengt das Erz mit Steinkohlenklein und setzt, um die Schlacke flüssiger zu machen, etwas Kalk zu. Die Schlacken werden mehrmals abgezogen, zuletzt wird das Zinn in einen Kessel abgestochen und in Blöcke gegossen.

Das Zinn, welches aus dem Zinnerze der Gänge und Stockwerke ausgeschmolzen ist, enthält, ohngeachtet der sorgfältigsten Vorarbeiten, doch stets Eisen, Kupfer, Arsen und Antimon. Von diesen wird es durch eine Art von Saigerprocess, durch ein Ausschmelzen befreit. Man erhitzt nämlich die Blöcke des erhaltenen Zinns auf Heerden zwischen Kohlen oder in einem Flammenofen. Das reine Zinn schmilzt zuerst und fliesst von einer schwerer schmelzbaren Legirung des Zinns mit den fremden Metallen, namentlich auch mit Eisen, ab. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, ein desto unreineres Zinn saigert ab, das aber durch wiederholtes Saigern reiner gemacht werden kann.

Das abgesaigerte Zinn wird in England auch raffinirt. Man schmilzt es in Kesseln und taucht in dasselbe Stangen aus grünem Holz oder grüne Reisigbündel, was ein Aufwallen zur Folge hat, wodurch Zinnoxyd und Unreinigkeiten an die Oberfläche gerissen werden. Man lässt dann das Metall ruhig bis zu einer gewissen Temperatur erkalten

und schöpft es nach und nach in Formen von Granit aus, worin es zu Blöcken erstarrt. Die oberste Schicht liefert das reinste Zinn, die mittlere ein weniger reines; die unterste Schicht ist sehr unrein, sie wird bei dem nächsten Saigern zugesetzt. Dies Zinn kommt unter dem Namen Blockzinn in den Handel.

Die Gewinnung des Zinns aus dem Stromzinn (Seifenzinn), welches, wie angegeben, ein sehr reines Zinnerz ist, besteht in einem einfachen Reductionsprocesse, der in einem Schachtofen ausgeführt wird. Das in dem Stichkessel erkaltete Zinn bildet ebenfalls Schichten von verschiedener Reinheit. Das reinste wird in den Raffinirkessel geschöpft, raffinirt und in Blöcke gegossen, das unreinere wird wieder durchgesetzt und gereinigt. Erhitzt man die Blöcke bis zu einer gewissen Temperatur, so werden sie spröde, und lässt man sie dann aus einer bestimmten Höhe herabfallen, so zersplittern sie zu unregelmässigen, säulenförmigen Stücken, welche einige Aehnlichkeit mit Basaltsäulen haben. Das in dieser Gestalt vorkommende Zinn wird Kornzinn genannt. Da nur das sehr reine Zinn auf beschriebene Weise zersplittert, so kann man zur Darstellung des Kornzinns nur die reinsten Blöcke benutzen, und es ist daher das Kornzinn von fremden Metallen, bis auf eine Spur derselben, frei.

Das Malaccazinn kommt in abgestumpften, vierseitigen Pyramiden, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Pfund schwer, in den Handel; das Bankazinn in Blöcken von 40 bis 50 oder 120 bis 130 Pfund; beide Sorten sind sehr rein. Das sächsische Zinn wird in zusammengerollten Tafeln in den Handel gebracht und ist weniger rein. Sehr gewöhnlich findet sich auch das Zinn in ohngefähr 2 Fuss langen, halbrunden Zainen im Handel.

Das Zinn erleidet die manchfachste Verwendung. Es dient zur Darstellung von Zinngeräthschaften, zu Stanniol, zur Fabrikation von Weissblech (Bd. II. 2, Seite 870), zum Verzinnen von Kupfer u. s. w.

Zur Bereitung von Stanniol, Zinnfolie, zum Einwickeln von Chocolade, Seifen u. s. w., zum Ausfüttern von Kästen, zum Belegen Leidner Flaschen und zur Spiegelbelegung (Spiegelfolie, welche stärker) wird das Zinn in Stangen gegossen und diese werden dann unter Hämmern erst in die Länge, dann in die Breite gestreckt. Man legt von den Streckstreifen, wenn diese eine gewisse Dünne erlangt haben, mehrere über einander, streckt, halbirt die Streifen, legt die Hälften über einander und kommt so zu Schlägen, welche zuletzt eine grosse Anzahl von Blättchen enthalten.

Das Verzinnen kupferner Kessel ist eine Operation, welche in Laboratorien häufig ausgeführt wird. Man erhitzt den zu verzinnenden, gereinigten Kessel, bringt etwas Salmiakpulver oder Löthwasser (salmiakhaltige Lösung von Zink in Salzsäure) in denselben, giesst das geschmolzene Zinn ein und verreibt dasselbe mittelst Werg (Heede).

Zum Verzinnen der Metalle auf nassem Wege sind zahlreiche Vorschriften gegeben worden.

Auf Kupfer und Messing lässt sich Zinn niederschlagen, nach dem Verfahren, was Seite 265 bei dem Weisssieden der Stecknadeln angegeben worden ist. Auch eine Lösung von Zinnoxyd in Kalilauge eignet sich sehr gut zum Verzinnen kupferner und messingener Gegenstände. Man hat nämlich nur nöthig, diese mit jener Lösung, in Berührung mit Zinnspähnen, zu kochen, um sie mit einem glänzenden Zinnüberzuge zu versehen (Böttger).

Roseleur empfiehlt zur Verzinnung von Eisen und anderen Metallen, z. B. Nägel, Haken und Oesen, das folgende Verfahren. Man taucht dieselben in ein kochendes Bad aus 20 Pfund Wasser, 1 Pfund Ammoniakalaun und 2 Loth Zinnsalz. Dies Bad dient zum Anbeizen und zur Vorbereitung; durch Zusatz von Zinnsalz wird es längere Zeit benutzbar. Die mit Salpetersäure oder Salzsäure gereinigten Metalle kommen dann in ein Bad aus 20 Pfund Regenwasser, 2 Loth Weinstein und $1^1/_2$ Loth Zinnsalz; durch Zusatz von Zinkspähnen wird das Zinn auf die Metalle niedergeschlagen.

Für galvanische Verzinnung empfiehlt Roseleur ein Bad aus 21 Pfund Wasser, 10 Pfund pyrophosphorsaurem Natron und 4 Pfund geschmolzenem Zinnchlorid. Der positive Pol ist eine Zinn-Anode (Dingler's Polyt. Journ. Bd. 119, Seite 291).

In der schon bei dem Kupfer angeführten Abhandlung von Lüdersdorff (Seite 277) sind auch wichtige Angaben über das Verzinnen der Metalle enthalten. Die Verzinnung des Zinks gehört zu den leichtesten Operationen. Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Thln. gereinigtem Weinstein, 1 Thl. Zinnchlorid und 4 bis 5 Thln. Wasser bis auf 60° R. Legt man die Gegenstände in diese Flüssigkeit, so nehmen sie nach einigen Secunden ein graues, missfarbiges Ansehen an. Dies ist der Zeitpunkt, sie herauszunehmen. Man reibt sie dann, ohne sie vorher abzuspühlen, mit feinem Sande, dem etwas Thon zugesetzt ist, so lange ab, bis sie vollkommen weiss und glänzend erscheinen. — Will man durch Anreiben verzinnen, so versetzt man die Flüssigkeit mit so viel feinem Sand, dass sie einen flüssigen Brei bildet und reibt oder bürstet mit diesem die Gegenstände.

Die Verzinnung des Zinks ist ein treffliches Mittel, einen Oelfarbeanstrich auf diesem Metalle dauernd haften zu machen.

Auch andere Metalle, so Kupfer, Messing, Eisen oder Blei, lassen sich mit der angegebenen Verzinnungsflüssigkeit verzinnen. Man muss dann aber gewissermaassen eine Batterie bilden, indem man an denselben hin und wieder Stückchen Zinkdraht befestigt, sie dann in die Flüssigkeit legt und hierauf, wie angegeben, abreibt. Soll die Verzinnung durch Anreiben geschehen, so setzt man dem Verzinnungsbrei Zinkfeilspähne zu.

Legirungen des Zinns. — Von den wichtigen Legirungen des Zinns mit Kupfer (Bronze, Kanonenmetall, Glockengut, Spiegelmetall u. s. w.) ist bei dem Kupfer ausführlich die Rede gewesen.

Die Legirungen des Zinns mit Blei werden sehr häufig, anstatt des reinen Zinns, zu Zinngeschirren verarbeitet, theils weil das reine Zinn spröder als diese Legirung ist, theils weil das Blei einen weit geringeren Preis hat als das Zinn. In den meisten Ländern ist den Zinngiessern das Verhältniss vorgeschrieben, in welchem die beiden Metalle zu nehmen sind. Niemals darf die Menge des Bleies mehr als ein Drittheil der Legirung betragen, wenn saure Speisen oder verdünnte Säuren nicht Bleioxyd aus derselben auflösen sollen. Aus einer Legirung nämlich, welche nur $^1/_3$ Blei enthält, nehmen verdünnte Säuren nur Zinn, kein Blei auf, indem das Blei durch das Zinn chloropolar wird. Eine Legirung aus 3 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei empfiehlt sich besonders durch Zähigkeit und Härte und ist auch durch ausserordentlichen Glanz ausgezeichnet.

Das Verhältniss des Zinns zum Blei, in den zu verarbeitenden Legirungen, wird auf eine eigenthümliche Weise bezeichnet. Eine Legirung heisst 2pfündig, wenn sie auf 1 Pfund Zinn 1 Pfund Blei enthält; sie heisst 3pfündig, wenn sie auf 2 Pfund Zinn 1 Pfund Blei; 4pfündig, wenn sie auf 3 Pfund Zinn 1 Pfund Blei enthält u. s. w. Man nennt also die Anzahl Pfunde der Legirung, in welcher 1 Pfund Blei enthalten ist. Die Legirung aus 5 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei, die auch wohl dreistempliges Zinn genannt wird, ist gewöhnlich die gesetzlich bestimmte Legirung.

Das Schnellloth der Klempner besteht aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei oder gleichen Theilen der beiden Metalle.

Bemerkt zu werden verdient, dass die Legirungen aus Zinn und Blei beim Schmelzen sich weit leichter oxydiren als die reinen Metalle. Man kann als Ursache die Neigung des Bleioxyds und des Zinnoxyds (Zinnsäure), sich zu vereinigen, gelten lassen. Eine Legirung aus 1 Thl. Zinn und 4 — 5 Thln. Blei verbrennt in der Glühhitze wie Kohle, und glimmt von selbst fort. Das bleihaltige Zinnoxyd ist das Material für die Darstellung von Email.

In den Legirungen des Zinns mit Blei lässt sich das Verhältniss der beiden Metalle dadurch bestimmen, dass man dieselben mit concentrirter Salpetersäure behandelt, welche das Zinn in unlösliches Zinnoxydhydrat, das Blei in salpetersaures Bleioxyd verwandelt. Letzteres ist durch heisses Wasser zu entfernen. 100 Thle. des geglühten Zinnoxyds zeigen 78,6 Zinn an. Das Blei kann aus dem Verluste bestimmt oder durch Schwefelsäure, unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln gefällt werden. 100 schwefelsaures Bleioxyd enthalten 68,3 Blei.

Wegen der bedeutenden Verschiedenheit des specifischen Gewichts des Zinns und Bleis kann auch das specifische Gewicht als Mittel zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Legirung aus beiden Metallen benutzt werden. Das specifische Gewicht der Legirung ist indess nur ausnahmsweise, nämlich nur bei einer Legirung von 2 Vol. Zinn und 1 Vol. Blei, das berechnete (arithmetische) Mittel, in den anderen Fäl-

ler ist es stets geringer, so dass also bei dem Zusammenschmelzen von Zinn und Blei im Allgemeinen eine Ausdehnung, eine Vergrösserung des Volumens erfolgt. Kupffer hat für die Praxis die folgende Tabelle entworfen.

Verhältniss.					Specif. Gewicht.
3 Thle.	Zinn	1 Thl.	Blei	. . .	7,9942
5 „	„	2 Thle.	„	. . .	8,1094
2 „	„	1 Thl.	„	. . .	8,2669
3 „	„	2 Thle.	„	. . .	8,4973
1 Thl.	„	1 Thl.	„	. . .	8,8640
2 Thle.	„	3 Thle.	„	. . .	9,2653
1 Thl.	„	2 „	„	. . .	9,5535
2 Thle.	„	5 „	„	. . .	9,7701
1 Thl.	„	3 „	„	. . .	9,9387
2 Thle.	„	7 „	„	. . .	10,0734
1 Thl.	„	4 „	„	. . .	10,1832

Die Legirung des Zinns mit Zink giebt, zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagen, das unächte Blattsilber.

Legirungen von Zinn mit Antimon auch Kupfer werden jetzt sehr häufig zu manchfaltigen Geräthschaften verarbeitet. Das so beliebte Britannia-Metall zu Theekannen, Kaffeekannen u. s. w. besteht, nach Untersuchungen, welche im Laboratorium zu Hannover angestellt worden sind, aus 9 Theilen Zinn und 1 Theil Antimon. Die Analysen ergaben nämmlich:

Zinn . . .	90,70	90,57
Antimon . .	9,20	9,40
Kupfer . .	0,09	0,03
	99,99	100,00.

Das specif. Gewicht war als Blech 7,339, als Guss 7,361. Es wird mit Schnellloth gelöthet. Die rohfertigen Gegenstände werden auf hölzernen, mit Leder bekleideten Scheiben mit feinem Sande geschliffen, dann auf der Handfläche mit trockenem Tripelpulver polirt. Polirstahl oder Blutstein kommen ebenfalls beim Poliren in Anwendung (Karmarsch, Dingler's Polyt. Journ. Bd. 123, Seite 267).

Die folgenden Analysen verschiedener ähnlicher Legirungen mögen noch eine Stelle finden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Zinn . . .	85,7	81,9	89,3	77,8	85,5	94,5
Antimon . .	10,4	16,2	7,1	19,4	14,5	0,5
Kupfer . . .	1,0	—	1,8	—	—	5,0
Zink . . .	2,9	1,9	1,8	2,8	—	—

1. Britannia-Metall. 2. Desgl. 3. *Plate pewter*. 4. Ashberry-Metall. 5. *Métal argentin* zu Löffeln, Gabeln, Theekannen. 6. *Métal d'Alger* zu Tischklingeln.

T i t a n.

Zeichen: Ti. — Aequivalent: 25,18 oder 314,7; nach Isidor Pierre's Analysen des Chlortitans (Journ. für prakt. Chem., Bd. 42, S. 65. — Annal. der Chem. und Pharm., Bd. 64, S. 210). H. Rose hatte früher die Zahl 24,3 oder 303,68 gefunden, welche nach dem berichtigten Aequivalente des Chlorsilbers in 24,12 oder 301,5 umzuändern ist.

Das Titan ist im Jahre 1791 von Gregor, einem englischen Geistlichen, entdeckt worden, bei der Untersuchung eines eigenthümlichen Fossils, welches in Gestalt eines schwarzen Sandes vorkommt und welchem er, von dem Fundorte Menachan in Cornwall, den Namen Menachan (Menakan) gab. Er nannte das Metall Menachin. Im Jahre 1794 erkannte Klaproth im Rutil ein eigenthümliches Metalloxyd, dessen Metall er Titan nannte und von welchem sich später herausstellte, dass es mit dem Menachin identisch war.

Das Titan gehört zu den ziemlich selten vorkommenden Metallen. Es findet sich in der Natur nie gediegen. Die Mineralien Rutil, Brookit und Anatas, von denen das letztere äusserst selten ist, bestehen aus Titansäure, TiO_2 (siehe diese). Iserin, Nigrin, Menakan, Ilmenit, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen Titaneisen umfasst, bestehen nach neueren Untersuchungen aus den isomorphen Oxyden: Titanoxyd, Ti_2O_3, und Eisenoxyd, Fe_2O_3, während man sie früher für eine Verbindung von Titansäure mit Eisenoxydul und Eisenoxyd hielt (H. Rose, Pogg. Annal. Bd. 62, S. 119. Th. Scheerer ebend. Bd. 64, S. 489).

Wollaston beobachtete zuerst in England, an einer nach dem Ausblasen eines Hohofens im Gestell des Ofens sitzenden Schlacke, kleine kupferrothe Würfel und nahm dieselben für Titanmetall. Später wurden solche Würfel in mehreren Hohöfen, so namentlich auch am Harze, beim Ausblasen, im Gestell aufgefunden, und immer für Titan gehalten, bis Wöhler vor einigen Jahren zeigte, dass dieselbe eine Verbindung von Stickstofftitan und Cyantitan sind (siehe unten).

Man erhält das metallische Titan, nach Berzelius und Wöhler, durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe. Die Reduction erfolgt unter starker Feuererscheinung. Man übergiesst die erkaltete Masse mit vielem Wasser, schlämmt die leichteren, titansäurehaltigen Antheile ab und wäscht endlich das graue schwere Pulver mit vielem lauwarmen Wasser aus.

Das so dargestellte Titan ist ein dunkles, graues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Unter dem Mikroskope zeigt sich, dass es aus zusammen-

gesinterten Klumpen besteht, vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit ausserordentlichem Glanze. In eine Flamme gestreut bildet es, indem es verbrennt, äusserst glänzende, sternförmige Funken. Mit Kupferoxyd oder Mennige erhitzt, wird es so lebhaft verbrannt, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre geschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem blitzähnlichen Feuer. In der entstandenen Titansäure finden sich eisengraue geschmolzene Kugeln von Titan. Auch in Chlorgas verbrennt das erwärmte Metall.

Das Titan gehört zu den wasserzersetzenden Metallen; es entwickelt schon bei 100° aus Wasser Wasserstoffgas. Von Salzsäure wird es beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentbindung aufgelöst. Die farblose Lösung enthält wahrscheinlich Titanchlorür, TiCl (Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 73, S. 47).

Verbindungen des Titans.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Titans mit Sauerstoff mit Sicherheit gekannt; sie entsprechen der Formel: TiO_2 und Ti_2O_3. Die Verbindung TiO_2 ist isomorph mit dem Zinnoxyde (Zinnstein) und stellt sich auch vielfach in ihrem chemischen Verhalten neben das Zinnoxyd; aber da ihr noch weit entschiedener der basische Charakter abgeht, als diesem Oxyde, so braucht man für dieselbe nur den Namen Titansäure. Die Verbindung Ti_2O_3, welche mit dem Zinnsesquioxydul correspondirt, wird hiernach Titansesquioxydul zu nennen sein. Dieselbe ist isomorph mit dem Eisenoxyd, wenn man sie in dem Titaneisen enthalten annimmt (siehe oben), und könnte dann, dem Eisenoxyd entsprechend, Titanoxyd genannt werden. So schliesst sich denn das Titan durch Isomorphie sowohl an das Zinn als auch an das Eisen an. Dass eine Verbindung, TiO, ein Titanoxydul, existirt, ist wahrscheinlich.

Titansäure, TiO_2. — Aequivalent: 41,18 oder 514,7; in 100: Titan 61,2, Sauerstoff: 38,8.

Die Titansäure ist die am besten gekannte Oxydationsstufe des Titans. Sie findet sich in der Natur krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas, in drei Formen, welche nicht auf einander zurückgeführt werden können, und stellt so ein Beispiel von Trimorphie bei ganz gleich zusammengesetzten Körpern dar. Der Rutil krystallisirt zwei- und einaxig und hat das specif. Gewicht 4,21 bis 4,29, welches sich beim Glühen nicht verändert. In seinem chemischen Verhalten gleicht er der künstlich bereiteten geglühten Titansäure und besitzt wie diese eine röthlichbraune Farbe, die man früher von einem geringen Gehalte an Eisenoxyd ableitete. — Der Brookit krystallisirt ein- und einaxig

(zwei- und zweigliedrig, prismatisch), das specif. Gewicht ist 4,13 bis 4,16; durch Glühen steigt es auf 4,19, also wie man annehmen kann, auf das specif. Gewicht des Rutils. In seinem chemischen Verhalten gleicht er ebenfalls der geglühten Titansäure. — Der Anatas ähnelt insofern dem Rutil, als er wie dieser zwei- und einaxig krystallisirt, aber die Quadratoctaëder beider lassen sich nicht auf einander zurückführen (siehe im ersten Bande: Isomorphie). Das specif. Gewicht desselben ist 3,9 und erhöht sich durch Glühen auf das des Rutils (H. Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 163). Sein Pulver ist immer weiss, selbst wenn die Krystalle gelblich, nelkenbraun oder bläulich sind. Auch er gleicht in seinem chemischen Verhalten der geglühten Titansäure.

Zur Darstellung der reinen Titansäure kann man sowohl den Rutil als auch die manchfaltigen Varietäten des Titaneisens benutzen. Der höchst fein gepulverte und geschlämmte Rutil wird mit 3 Thln. kohlensaurem Kali geschmolzen, wobei unter Entweichen von Kohlensäuregas titansaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse wird kalt mit Wasser behandelt, welches saures titansaures Kali, gemengt mit etwas Eisenoxyd (auch wohl Zinnoxyd), ungelöst lässt, das überschüssige Alkali nebst Verbindungen des Alkalis mit Kieselsäure Mangansäure, Zinnsäure auflöst. Nachdem das saure titansaure Kali auf einem Filter so lange mit Wasser ausgesüsst worden ist, als es geschehen kann, ohne dass eine milchichte Flüssigkeit durchs Filter geht, wird es in kalter concentrirter Salzsäure aufgelöst. Durch diese Lösung leitet man, nachdem sie stark durch Wasser verdünnt worden, Schwefelwasserstoffgas, wodurch bisweilen Schwefelzinn gefällt wird, welches dann abzufiltriren ist, und fügt nun Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag von Titansäure und Schwefeleisen (auch wohl Schwefelmangan) entsteht. Im Falle die Flüssigkeit jetzt nicht nach Schwefelammonium riechen würde, könnte möglicherweise das von der Flüssigkeit absorbirte Schwefelwasserstoffgas nicht ausgereicht haben, das vorhandene Eisen in Schwefeleisen umzuwandeln, deshalb muss man in solchen Fällen noch etwas Schwefelammonium zusetzen. Nachdem die Flüssigkeit über dem Niederschlage durch starkes Schütteln und ruhiges Stehen vollkommen klar geworden ist, decanthirt man dieselbe und übergiesst den Niederschlag mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure. Schwefeleisen und Schwefelmangan werden dadurch vollständig gelöst, die Titansäure bleibt ungelöst zurück und kann auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen werden. Diese von Berthier vorgeschlagene bequeme Methode zur Scheidung des Eisenoxyds von der Titansäure gleicht ganz dem Verfahren, welches derselbe Chemiker zur Reindarstellung der Zirconerde empfohlen hat.

Nach Wöhler schmilzt man den sehr fein zerriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit dem doppelten Gewichte kohlensauren Kalis, pulverisirt die geschmolzene Masse und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter

Flusssäure. Es entsteht das sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches sich in Schuppen abzuscheiden beginnt. Man erhitzt deshalb, erforderlichenfalls unter Zusatz von mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz gelöst hat, und filtrirt siedend heiss, in gläserne Gefässe, wenn man einen unnöthigen Ueberschuss von Flusssäure vermieden. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Fluortitankaliums in glänzenden Schuppen aus, so dass die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Man sammelt das Salz auf einem Filter, drückt es zusammen, wäscht es einigemal mit kaltem Wasser aus, presst es zwischen Fliesspapier und reinigt es vollkommen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen ist es dem Cholesterin ähnlich, perlmutterglänzend, blättrig. Aus der heiss bereiteten Lösung scheidet nun Ammoniak schneeweisses titansaures Ammoniak (ammoniakhaltige Titansäure?), welches in Salzsäure leicht löslich ist und beim Glühen, wobei es verglimmt, reine Titansäure liefert.

Eine kalte Lösung des Fluortitankaliums wird durch Ammoniak nicht sogleich gefällt. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um aus den Mutterlaugen das Eisenoxyd zu fällen und so auch aus diesen reine Titansäure zu gewinnen. Man vermischt dieselben mit verdünntem Ammoniak, einen zu grossen Ueberschuss vermeidend; es fällt alles Eisenoxyd mit nur wenig Titansäure nieder. Man filtrirt rasch ab und erhitzt das Filtrat, wo dann titansaures Ammoniak niederfällt.

Auf demselben Wege lässt sich auch Titaneisen auf Titansäure verarbeiten. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit verdünnter Flusssäure bleibt das meiste Eisenoxyd titanfrei zurück. Nachdem die grösste Menge des Fluortitankaliums auskrystallisirt ist, versetzt man die eisenhaltige Mutterlauge mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Alkali, um das Eisen höher zu oxydiren, dann scheidet man in der Kälte durch Ammoniak das Eisenoxyd u. s. w. (Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 212.

Schmilzt man Titaneisen im geschlämmten Zustande in einem hessischen Tiegel mit Schwefel, so bildet sich, unter Entweichen von schwefliger Säure, Schwefeleisen, während die vorhandene oder entstehende Titansäure nicht verändert wird. Das Schwefeleisen lässt sich dann aus der Masse durch Salzsäure entfernen. Sollte noch eine Spur von Eisenoxyd bei der Titansäure zurückbleiben, so erhitzt man dieselbe in einem Strome Schwefelwasserstoffgas, wodurch jedes Theilchen des Eisens in Schwefeleisen verwandelt wird, das dann durch Salzsäure fortgeschafft werden kann (H. Rose). Auch kann natürlich die so aus dem Titaneisen erhaltene unreine Säure wie der Rutil verarbeitet werden, was bei grösseren Mengen das Zweckmässigste sein wird.

Aus einer sauren Auflösung der Titansäure, wie sie auf einem der eben beschriebenen Wege erhalten werden kann, und aus einer Auflösung des Titanchlorids, fällt Ammoniak einen weissen hydratischen Niederschlag, welcher auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen eine geringe

Menge Ammoniak zurückhält. Im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, fand H. Rose darin 9,8 Proc. Wasser, der Formel: $2\,TiO_2 + HO$ entsprechend. Da die Bereitung des reinen, eisenfreien Titanchlorids aus Rutil oder Titaneisen leicht gelingt (siehe Titanchlorid), so ist die Darstellung der Titansäure aus dem Chlorid sehr zu empfehlen.

Sowohl im frisch gefällten Zustande als auch nach dem Trocknen löst sich das Titansäurehydrat in verdünnten Säuren auf, wenn bei der Fällung, bei dem Auswaschen und Trocknen jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. Auch kohlensaure Alkalien lösen von dem frisch gefällten Hydrate. Beim Erhitzen verwandelt sich das Hydrat, indem es die bekannte Erscheinung des Erglühens zeigt, in wasserfreie Säure.

Die wasserfreie Titansäure, wie sie durch Glühen des Hydrats erhalten wird, tritt in röthlich-bräunlichen Stücken auf, welche den Glanz und die röthlichbraune Farbe des Rutils um so rascher zeigen, je höher die Temperatur war. Auch das specif. Gewicht nähert sich dem des Rutils um so mehr, je höher die Temperatur war (H. Rose, a. a. O.).

Sie ist unschmelzbar und völlig unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure. Erhitzt man sie im feingepulverten Zustande mit dieser Säure bis zur Verjagung des Ueberschusses, so löst sich der Rückstand, nach dem Erkalten, in Wasser auf. Auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali (dem sechsfachen Gewichte) entsteht eine klare gelbe Masse, die vom Wasser beim Erwärmen zu einer völlig klaren Lösung aufgenommen wird (Herrmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38, S. 92).

Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, treibt die Titansäure so viel Kohlensäure aus, als der Bildung von NaO, TiO_2 entspricht (100 Thle. Titansäure 53,4 Thle. Kohlensäure). Wie sich die geschmolzene Masse gegen Wasser verhält, ist schon oben angedeutet; sie zerfällt beim Behandeln mit Wasser in Alkali und in saures titansaures Alkali, das in Wasser unlöslich ist, aber von kalter concentrirter Salzsäure gelöst wird. Das Alkali hält, nach Herrmann, keine Spur von Titansäure in Auflösung zurück, wie es der Fall ist bei der Tantalsäure und den ähnlichen Säuren.

Leitet man über ein inniges Gemenge von Titansäure und Kohle trockenes Chlorgas, so entsteht das proportionale Titanchlorid, $TiCl_2$, welches eine flüchtige Flüssigkeit ist (siehe Titanchlorid). Lässt man den Dampf von Titanchlorid mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre gehen, so erhält man Titansäure in Krystallen (siehe Zinn, Seite 337).

Wenn man irgend eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure — so die Auflösung des Hydrats in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, die Auflösung der wasserfreien Säure in concentrirter Schwefelsäure, die Auflösung des sauren titansauren Alkalis in Salzsäure oder eine Auflösung des Titanchlorids in Wasser — in sehr verdünntem Zustande zum Sieden erhitzt, so scheidet sich die Titansäure, welche in dieser Lösung die Rolle einer Base spielt, als ein zartes weis-

ses Pulver aus, indem das Wasser als stärkere Base auftritt. Dies Verhalten der Titansäure benutzte man früher zur Scheidung derselben, namentlich von Eisenoxyd. Aus der salzsauren Auflösung erfolgt die Ausscheidung nicht vollständig, und sammelt man die daraus ausgeschiedene Säure auf einem Filter, so geht sie beim Aussüssen, sobald der grösste Theil der Säure und Salze entfernt ist, als milchichte Flüssigkeit durchs Filter, weshalb man genöthigt ist, sie mit salmiakhaltigem Wasser zu waschen. Aus der schwefelsauren Auflösung scheidet sich die Säure vollständig ab und lässt sich mit heissem Wasser vollständig aussüssen, ohne durchs Filter zu gehen (Berzelius u. H. Rose).

Die so durch Kochen gefällte Titansäure, welche stets kleine Mengen resp. von Chlor oder Schwefelsäure enthält, von denen sie durch Ammoniak befreit werden kann, ist nun völlig unlöslich in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, und gleicht daher in ihrem Verhalten der geglühten Säure. Erhitzt man dieselbe, so zeigt sich die Feuererscheinung nicht. und sie bleibt weiss. In der Hitze erscheint sie zwar gelb, aber beim Erkalten kehrt die weisse Farbe wieder. Schwach erhitzt hat sie das specif. Gewicht 3,8, das des Anatas, sehr stark geglüht das specif. Gewicht 4,2, das des Rutils, aber die Farbe erhält sich unverändert weiss oder wird doch nur gelblich.

Aber nicht allein durch Kochen ihrer Auflösung wird die Titansäure in Säuren unlöslich, die durch Ammoniak gefällte wasserhaltige Säure verliert auch an Löslichkeit, wenn man sie mit heissem Wasser aussüsst und wenn man sie bei erhöhter Temperatur austrocknet. Deshalb muss bei der Darstellung des löslichen Titansäurehydrats jede Temperaturerhöhung auf das sorgfältigste vermieden werden, so bei dem Auflösen des sauren titansauren Alkali in Salzsäure u. s. w. Selbst das reine Titanchlorid giebt mit Wasser nur dann eine vollkommen klare Lösung, wenn man es in kleinen Mengen zu kaltem Wasser bringt, so dass keine Erhitzung stattfinden kann.

Wie vom Zinnoxyd unterscheidet man deshalb auch von der Titansäure verschiedene Modificationen, welche ein verschiedenes Verhalten zeigen. Das durch Ammoniak gefällte, in Säuren lösliche Hydrat gleicht dem gefällten Zinnoxydhydrat und kann deshalb das Hydrat von $_a$Titansäure ($_a TiO_2$) genannt werden, wenn man das abweichende Verhalten in der Verschiedenheit der Säuren selbst begründet glaubt. Nimmt man den Hydratzustand als Ursache des abweichenden Verhaltens an, so wird es das $_a$Titansäurehydrat zu nennen sein. Ob die durch Kochen gefällte, in Säuren unlösliche Titansäure ein unlösliches Hydrat ist, ist leider nicht ermittelt, denn selbst H. Rose schweigt darüber. Ist sie ein Hydrat, und ist ein abweichender Hydratzustand die Ursache des abweichenden Verhaltens, so entspricht sie dem durch Salpetersäure erhaltenen Metazinnsäurehydrat und stellt dann das Metatitansäurehydrat dar, oder das $_b$Titansäurehydrat. Glaubt man darin eine besondere Modification der Säure annehmen zu müssen, so wird sie das Hydrat von $_b$Titansäure

($_bTiO_2$). Die wasserfreie Säure ist nun entweder eine dritte Modification der Titansäure, oder sie ist wasserfreie $_b$Titansäure, wenn die durch Kochen gefällte Säure das Hydrat dieser Modification ist.

Es ist schon oben angeführt worden, dass der Titansäure noch mehr als der Zinnsäure (dem Zinnoxyde) die Fähigkeit abgeht, mit Säuren Verbindungen einzugehen, in denen sie als Base (Titanoxyd) fungirt. Die Auflösung der Titansäure in Schwefelsäure kann als eine Auflösung von schwefelsaurem Titanoxyd betrachtet werden, eine Auflösung des Hydrats in Salpetersäure als salpetersaures Titanoxyd. Aus der möglichst neutralen Lösung des Hydrats oder des sauren titansauren Alkalis in Salzsäure oder des Titanchlorids fällen Phosphorsäure, Arsensäure, namentlich Oxalsäure weisse Niederschläge, die im Ueberschuss der zugesetzten Säure löslich sind. Auch verdünnte Schwefelsäure schlägt aus solcher Lösung ein basisches schwefelsaures Titanoxyd nieder (H. Rose). Zweifach schwefelsaures Kali löst, wie oben gesagt, beim Schmelzen die Titansäure zu schwefelsaurem Titanoxyd-Kali auf. Nach Wöhler scheidet Wasser aus der geschmolzenen Masse das meiste Titanoxyd ab, und H. Rose giebt an, dass die Lösung durch Kochen gefällt werde. Hierzu bemerkt Herrmann (a. a. O.), dass sich diese Masse in wenig kochendem Wasser vollständig löse, dass sich die Lösung beim Erkalten und noch mehr bei Verdünnung trübe, dass diese Trübung aber beim Erwärmen vollständig verschwinde. Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten! da die reine Schwefelsäure-Lösung der Titansäure, ja selbst eine mit schwefelsaurem Kali versetzte Salzsäure-Lösung beim Erhitzen die Titansäure fallen lassen. Dies Verhalten giebt, nach Herrmann, das beste Mittel ab, um die Titansäure von Tantalsäure und den ähnlichen Säuren zu scheiden, welche durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali eine Masse geben, bei deren Behandlung mit warmem Wasser die Säuren zurückbleiben.

Auch die Titansäure-Salze sind nur wenig gekannt. Wie oben Seite 371 erwähnt, treibt 1 Aeq. Titansäure beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron 1 Aeq. Kohlensäure aus, so dass also die Verbindung RO, TiO_2 entsteht. Sie wird, wie ebenfalls schon gesagt, durch Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene saure Alkalisalz enthält, geglüht, nach H. Rose, 17,3 bis 18 Kali, das Natronsalz 15,1 bis 15,3 Natron, 9,2 bis 10 Wasser. Kalte Salzsäure löst diese Salze auf. Das Mineral Sphen oder Titanit enthält Titansäure, Kieselsäure und Kalkerde. In der älteren Formel für dasselbe lässt man die Titansäure als Säure auftreten, in der neuesten von H. Rose wird ihm die Rolle einer Base zuertheilt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 46, Seite 329; Bd. 53, Seite 418; Berzelius, Jahresbericht, Bd. 25, Seite 367).

Das Verhalten der Auflösungen der Titansäure oder des sauren titansauren Alkalis in Säuren, namentlich in Salzsäure und Schwefelsäure, ergiebt sich zum Theil schon aus dem Mitgetheilten.

Die verdünnten Lösungen werden durch Kochen zersetzt.

Aetzende und kohlensaure Alkalien fällen daraus gelatinöses, in Säuren, auch etwas in kohlensauren Alkalien lösliches Titansäurehydrat.

Schwefelwasserstoff verändert die Lösungen nicht; Schwefelammonium verhält sich wie Ammoniak, fällt nämlich Hydrat. Weinsäure verhindert diese Fällung, wie die durch Alkalien (Trennung von Eisen u. a.).

Enthält die Auflösung in Salzsäure möglichst wenig freie Säure, so bringt Galläpfelaufguss darin einen orangefarbenen Niederschlag hervor, was sehr charakteristisch ist. Auch die durch Kochen gefällte und die hydratische Säure nehmen diese Farbe an, wenn man sie mit Galläpfelaufguss übergiesst.

Blutlaugensalz erzeugt in der Lösung einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag.

Legt man in die Auflösung der Titansäure in Salzsäure metallisches Zinn, so färbt sich dieselbe, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, allmälig violettblau, und es scheidet sich ein blauer oder dunkelvioletter Niederschlag ab (Titansesquioxydul?), der allmälig durch Aufnahme von Sauerstoff wieder weiss wird.

Digerirt man die Lösung der Titansäure in Salzsäure mit metallischem Kupfer, so entsteht allmälig eine violettrothe Flüssigkeit, indem die Säure zu Sesquioxydul desoxydirt wird, oder, was dasselbe ist, indem das Chlorid in Sesquichlorür verwandelt wird. Das Kupfer wird als Chlorür gelöst. Fuchs gründet hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Titansäure; 1 Aeq. aufgelöstes Kupfer zeigt 1 Aeq. Titansäure an: 2 Cu und $2\,TiO_2$ geben Cu_2O und Ti_2O_3, oder 2 Cu und $2\,TiCl_2$ geben Cu_2Cl und Ti_2Cl_3 (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, Seite 319). Auch metallisches Silber, in feiner Vertheilung, reducirt bei Siedehitze die Titansäure zu Sesquioxydul, und es entsteht eine blaue Lösung (siehe Titansesquioxydul).

Der Phosphorsalzperle ertheilt die Titansäure bei anhaltender Behandlung in der inneren Löthrohrflamme eine violette oder blaue Farbe, und, nach Kersten, rührt die blaue Farbe mancher Schlacken vom Titan her. In der äusseren Flamme verschwindet die Färbung. Enthält die Titansäure Eisenoxyd, so wird die Phosphorsalzperle blutroth.

Titansesquioxydul, Ti_2O_3. — Aequivalent: 74,36 oder 929,4; in 100: Titan 67,7, Sauerstoff 32,3.

Diese Oxydationsstufe des Titans ist wahrscheinlich in dem Titaneisen enthalten (siehe oben S. 368). — Fuchs beobachtete zuerst, dass diese Oxydationsstufe des Titans, oder, was dasselbe ist, die entsprechende Chlorürverbindung, sich bildet, wenn man eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure mit metallischem Kupfer bei 40° bis 50° C. digerirt, wie es oben bei der Titansäure angegeben ist. Giesst man die entstandene violblaue Lösung in Ammoniakflüssigkeit, so fällt Titansesquioxydulhydrat nieder und Kupferchlorür bleibt gelöst, aber das Hydrat zieht mit der grössten Begierde Sauerstoff an, zerlegt das Wasser, und ändert sich

daher unter Wasserstoffentwickelung in farblose Titansäure um. — v. Kobell ersetzte, wie ebenfalls schon a. a. O. bemerkt ist, das Kupfer durch metallisches Silber (aus Chlorsilber durch Zink reducirt), und erhielt so, unter Bildung von Chlorsilber, eine reine, schön blaue Lösung des Sesquioxyduls, aus welcher Ammoniak das Hydrat mit schwarzblauer Farbe fällte. — Ebelmen erhielt das Hydrat aus dem von ihm dargestellten Sesquichlorür (siehe dies), indem er die Lösung desselben durch ein Alkali fällte, als einen dunkelbraunen Niederschlag, der unter Entwickelung von Wasserstoffgas nach und nach schwarz, blau und endlich weiss wurde (Journal für praktische Chemie, Bd. 42, Seite 73). Hiernach muss man glauben, dass das blaue Oxyd, welches durch Einwirkung von Zink und Eisen auf Titansäure erhalten wird, und welches namentlich Kersten auf verschiedenen Wegen zu erzielen sich bemühte (Journal für praktische Chemie, Bd. 20, Seite 373), nicht identisch mit dem Sesquioxydul ist, sondern mehr Sauerstoff enthält, vielleicht ein dem zinnsauren Zinnoxydul Fremy's ähnliches titansaures Titanoxydul ist.

Es ist Ebelmen gelungen, das Sesquioxydul wasserfrei darzustellen, dadurch, dass er völlig trocknes Wasserstoffgas über Titansäure bei Glühhitze leitete. Der Gewichtsverlust, welchen die Säure erlitt, entsprach der Umwandlung in Sesquioxydul (a. a. O. Seite 76). Das so erhaltene Sesquioxydul war schwarz und liess sich nur schwierig höher oxydiren. Durch Erhitzen an der Luft ward es nur bei sehr hoher Temperatur weiss; Salpetersäure und Salzsäure griffen es nicht an, Schwefelsäure löste es zu einer violetten Flüssigkeit.

Von den Salzen des Titansesquioxyduls ist nur das Schwefelsäure-Salz dargestellt worden. Ebelmen erhielt es durch Auflösen des Sesquichlorürs in Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung im Vacuo neben gebranntem Kalk als eine schön violette zerfliessliche Krystallmasse, die eine violette Lösung gab, welche in Folge der Bildung von Titansäure sehr schnell farblos wurde, besonders beim Erhitzen. Das Verhalten der Lösung gegen Reagentien ist das der Lösung des Sesquichlorürs, und soll bei diesem angegeben werden.

Die Lösungen des Titansesquioxyduls oder des Titansesquichlorürs desoxydiren Eisenoxyd zu Eisenoxydul, indem Titansäure entsteht (Ti_2O_3 und Fe_2O_3 geben $2\,FeO$ und $2\,TiO_2$), daraus erklärt sich, weshalb man bei den Analysen des Titaneisens anstatt Titansesquioxydul und Eisenoxyd stets Titansäure, Eisenoxydul und Eisenoxyd findet (H. Rose, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, Seite 415). Scheerer beobachtete, dass Titaneisen beim Erhitzen mit reiner Schwefelsäure blau wird, was direct für das Vorkommen einer niederen Oxydationsstufe des Titans spricht.

Ob die schwarzen Producte, welche durch heftiges Glühen von Titansäure im Kohlentiegel für sich oder unter Zusatz einer bestimmten Menge Kohle erhalten werden, ebenfalls nicht völlig reines Sesquioxydul, sondern Gemenge von diesem mit Titansäure und metallischem Titan sind,

oder ob auf diesem Wege eine niedrigere Oxydationsstufe (Titanoxydul, TiO) sich bildet, ist noch nicht ermittelt. Berthier führt an, dass die Titansäure, für sich im Kohlentiegel geglüht, nur 6 Proc. Sauerstoff verliere, mit 12 Proc. Kohle gemengt 13 — 16 Proc., mit 24 Proc. Kohle höchstens 25 Proc. — Aus der Lösung des metallischen Titans in Salzsäure, welche wahrscheinlich das Chlorür: TiCl enthält, fällt Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der aber unter Wasserstoffentwickelung sogleich blau und bald weiss wird (Wöhler a. a. O.).

Verbindungen mit Schwefel.

Titanbissulfuret (Titansulfid, Titansupersulfuret): TiS_2; in 100: Titan 44,1, Schwefel 55,9.

Dies der Titansäure proportionale Schwefeltitan ist die einzige gekannte Verbindung des Titans mit Schwefel. Man erhält sie, nach Ebelmen, durch Wechselwirkung von Titanchlorid und Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur. Man leitet einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffgases in eine tubulirte Retorte, worin sich das Chlorid befindet, und deren Hals mit einem Glasrohre in Verbindung steht, das horizontal über einem Roste liegt und zum angehenden Rothglühen erhitzt ist. Das mit dem Dampfe des Chlorids, bei einer Temperatur, die ein wenig unter dessen Siedepunkte liegt, gesättigte Schwefelwasserstoffgas gelangt in die Röhre und es entstehen hier Chlorwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, und Titanbissulfuret, welches in der Röhre zurückbleibt. Bemerkenswerth ist, dass auch in der Retorte selbst schon etwas des Sulfurets gebildet wird.

Das so erhaltene Schwefeltitan stellt grosse metallglänzende messinggelbe krystallinische Schuppen dar, welche, auf die Haut gestrichen, einen metallglänzenden Ueberzug bilden, wie das Musivgold. An feuchter Luft zersetzt es sich allmälig und riecht daher nach Schwefelwasserstoff. Weder Salzsäure noch verdünnte Schwefelsäure wirken darauf (Ebelmen; nach H. Rose zersetzen sie es!); Königswasser löst es. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt zu Titansäure, welche die Form des Sulfurets beibehält.

H. Rose, welcher das Schwefeltitan zuerst darstellte, bereitete es durch langsames Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über Titansäure, die in einem Porzellanrohre heftig geglüht wurde. Diese interessante Methode der Bereitung ist jetzt überflüssig, weil sie nicht so sicher zum Ziele führt.

Das Schwefeltitan zeigt gar nicht oder doch lange nicht in dem Maasse, wie das proportionale Schwefelzinn (Zinnsulfid), den Charakter einer Sulfosäure; es wird nicht einmal von alkalischen Sulfureten aufgelöst. Bei Behandlung mit Kalilauge giebt es saures titansaures Kali, das ungelöst bleibt, und Schwefelkalium, das in Lösung geht (H. Rose).

Verbindungen mit Stickstoff.

Die Kenntniss der Verbindungen des Titans mit Stickstoff verdanken wir Wöhler (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 43).

Das Stickstofftitan: TiN, das Titannitret; in 100: Titan 63,27, Stickstoff 36,73 entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strome von trocknem Ammoniakgase aussetzt und darin erkalten lässt. Es ist ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücken von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken, aber die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Krystalle von Rutil werden an der Oberfläche dunkelkupferroth, im Inneren schwarz.

Das Stickstofftitan: Ti_3N, ist nur in Verbindung mit dem vorigen Nitrete und in Verbindung mit Cyantitan gekannt.

Die Verbindung: Ti_3N_2, das ist $3\,TiN, Ti_3N$, wird erhalten durch Erhitzen von Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome Ammoniakgas. Man füllt eine Glasröhre nur locker und zur Hälfte mit dem Titanchlorid-Ammoniak, leitet Ammoniakgas hindurch und erhitzt, allmälig fortschreitend, bis fast zum Schmelzen des Glases, und lässt im Ammoniakstrome erkalten. Die Verbindung tritt als indigblaues Pulver, wo sie an dem Glase anliegt, goldglänzend oder kupferroth auf. Sie wurde früher für Titanmetall gehalten. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt sie Ammoniak, ebenso beim Erhitzen in Wasserdampf; in Chlorgas verbrennt sie zu Titanchlorid.

Die Verbindung: Ti_5N_3, das ist $2\,TiN, Ti_3N$, resultirt, wenn man die Verbindung Ti_3N_2 in einem Strome getrockneten Wasserstoffgases einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrome erkalten läst. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil des Stickstoffs, welchen das Ti_3N_2 verliert, als Ammoniak wegzugehen. Hat man das kupferrothe Nitret Ti_3N_2 in glänzenden Blättchen angewandt, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd. Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenn man Titansäure in einem Strome Cyangas oder Blausäuredampf glüht; sie ist aber dann mit Kohle gemengt.

Verbindungen mit den Halogenen.

Es sind mit Sicherheit zwei Verbindungen des Titans mit Chlor gekannt, das Chlorid: $TiCl_2$, und das Sesquichlorür: Ti_2Cl_3. Die Lösung des Titanmetalls in Salzsäure enthält möglicherweise das Titanchlorür: $TiCl$.

Titanchlorid (Titanbichlorid, Titansuperchlorid). Formel: $TiCl_2$; Aequivalent: 96,10 oder 1201,1; in 100: Titan 26,2, Chlor 73,8.

Das Titanchlorid gleicht im Allgemeinen völlig dem entsprechenden Zinnchlorid. Es bildet sich beim Erhitzen von Titan und Stickstofftitan in Chlorgas.

Zur Darstellung desselben schlägt man den Weg ein, welcher zum Chlorkiesel führt, das heisst, man erhitzt ein inniges Gemenge aus Titansäure und Kohle in einem Strome trocknen Chlorgases. Man mischt 4 Thle. Titansäure mit 1 Thl. Kienruss, bildet aus dem Gemische mit Oel einen Teig, formt daraus haselnussgrosse Kugeln, bepudert diese mit Kohlenpulver und glüht sie bis zur Zersetzung des Oels in einem bedeckten Tiegel. Die Kugeln werden dann, entweder in einer glasirten Porzellanröhre oder in einer Retorte, der Einwirkung des trocknen Chlorgases ausgesetzt. Der, Bd. II. 1, S. 631 abgebildete Apparat kann zweckmässig benutzt werden. Das Titanchlorid sammelt sich in der kalt gehaltenen Vorlage als eine gelbliche Flüssigkeit an, welcher man durch Schütteln mit Kupfer oder Quecksilber das absorbirte Chlor entzieht und welche man hierauf rectificirt. Wenn man, anstatt der reinen Titansäure, die natürliche, eisenhaltige Säure, den Rutil, zur Darstellung des Chlorids benutzt, was sehr wohl angeht, so bildet sich gleichzeitig Eisenchlorid, von welchem das Titanchlorid leicht durch Abgiessen und Rectificiren getrennt werden kann. Eine zweckmässige Art und Weise der Verarbeitung des Rutils auf Titansäure (Seite 371).

Das Titanchlorid ist farblos und hat bei 0° C. das specifische Gewicht 1,7609. Es siedet bei 136° C. und wird noch nicht bei — 25° C. fest. Dumas fand das specifische Gewicht des Dampfes 6,83, berechnet ist es 6,614. An der Luft raucht das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur äusserst stark. Es zieht allmälig Feuchtigkeit an und erstarrt zu wasserhaltigem Chlorid, welches sich in einer grösseren Menge Wasser löst. Bringt man zu dem wasserfreien Chloride Wasser, so erfolgt die chemische Vereinigung unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung, dass die Masse umhergeschleudert wird. Mit Wasser giebt das Chlorid nur dann eine klare Lösung, wenn man dasselbe in kleiner Menge, unter Vermeidung von Erhitzung, zu kaltem Wasser giebt (Seite 371). Die wässerige Lösung wird durch Erhitzen zerlegt, ebenso durch Verdampfen; es scheidet sich Titansäure aus und Salzsäure entweicht.

Das Titanchlorid ist wie das Zinnchlorid ausgezeichnet durch eine Reihe von interessanten Verbindungen, welche es eingeht.

Titanchlorid-Ammoniak. Ammoniakgas wird begierig von Titanchlorid absorbirt; um vollständige Sättigung zu erreichen, muss man die entstandene Masse häufig umrühren. Die Verbindung, nach Rose braunroth und der Formel: $TiCl_2, 2\,H_3N$ entsprechend, nach Persoz blassgelb und der Formel: $TiCl_3, 3\,H_3N$ entsprechend, wird an der Luft äusserst leicht zersetzt. Sie dient zur Darstellung von Stickstofftitan (Seite 377).

Titanchlorid und Phosphorwasserstoff. Das Titanchlorid verwandelt sich bei der Behandlung mit Phosphorwasserstoffgas allmälig in ein braunes Pulver. Wird dies erhitzt, so steigt ein citronengelbes Sublimat auf, das, nach H. Rose, auf 3 Aeq. Titanchlorid 1 Aeq. einer dem Salmiak analogen Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Salzsäure enthält ($3 TiCl_2 + H_3P, HCl$), die nicht isolirt werden kann. Die Verbindung entwickelt mit Wasser, Säuren und Alkalien Phosphorwasserstoff.

Titanchlorid und Chlorschwefel. Aus einem Gemenge von Titanchlorid und Chlorschwefel scheiden sich bei Winterkälte grosse gelbe Krystalle einer Verbindung beider Chloride ab. Eine solche entsteht auch auf gleiche Weise wie die analoge Zinnverbindung durch Behandeln von Titanbissulfuret in einem Strome trocknen Chlorgases (H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 42, S. 527).

Titanchlorid und Cyanchlorid. Leitet man gasförmiges Chlorcyan (Bd. II. 1, S. 826) in Titanchlorid, so verwandelt sich dies in ein lockere gelbe krystallinische Verbindung, der Formel: $CyCl, 2 TiCl_2$ entsprechend.

Die Verbindung verflüchtigt sich noch unter 100° C. und sublimirt zu klaren citronengelben Krystallen. An feuchter Luft raucht sie und wird milchweiss, indem sie den stechenden Geruch des Chlorcyans ausstösst. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und Entwickelung von Chlorcyangas gelöst. Aus einer Lösung in Titanchlorid scheidet sie sich beim Erkalten in Krystallen aus. Sie absorbirt begierig Ammoniak und giebt damit eine orangerothe Verbindung (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 219).

Titanchlorid und Cyanwasserstoff. Wenn man zu Titanchlorid, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, gasförmige wasserfreie Blausäure treten lässt, so entsteht eine gelbe pulverförmige Verbindung. Nach beendeter Sättigung destillirt man die überschüssige Blausäure bei gelinder Wärme ab, dann sublimirt man die Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Die Verbindung ist sehr flüchtig; sie verdichtet sich zu glänzenden citronengelben Krystallen, der Verbindung des Titanchlorids mit Cyanchlorid sehr ähnlich, selbst in der Form, welche ein Rhomboëder ist. Sie entspricht der Formel: $HCy, TiCl_2$. An der Luft raucht sie schwach, riecht nach Blausäure und zerfliesst bald. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung gelöst (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 226).

Titansesquichlorür: Ti_2Cl_3; in 100: Titan 32,14, Chlor 67,86. — Diese Chlorverbindung des Titans ist von Ebelmen auf einem Wege erhalten worden, der wahrscheinlich künftig häufig in ähnlichen Fällen betreten werden wird, nämlich dadurch, dass er Wasserstoffgas, gemengt mit dem Dampfe von Titanchlorid, durch eine glühende Retorte leitete. Man lässt das Wasserstoffgas, sorgfältig gereinigt und getrocknet, in den Tu-

bulus einer Retorte treten, worin das Titanchlorid befindlich ist, und zwar so, dass das Gasleitungsrohr in dasselbe taucht. Mit dem Halse der Retorte ist eine Röhre von Porzellan oder Glas — in diesem Falle mit Kupferblech umwickelt — verbunden, welche horizontal in einem Ofen so liegt, dass sie ein gutes Stück über denselben hinausgeht, und welche in eine tubulirte Vorlage mündet, die zur Aufnahme des unzersetzt durch die Röhre gehenden Chlorids dient. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, erhitzt man die Röhre zum Rothglühen, und erwärmt dann auch gelinde die Retorte, worin sich das Chlorid befindet. Das entstehende Sesquichlorür setzt sich in der Röhre da an, wo dieselbe aus dem Ofen tritt, und wenn der Process beendet, das heisst, wenn alles Chlorid aus der Retorte verflüchtigt ist, erhitzt man diesen Theil der Röhre, während noch unausgesetzt Wasserstoffgas hindurchströmt, gelinde, um das unzersetzte Chlorid in die Vorlage zu treiben, und lässt das Sesquichlorür dann in dem Gasstrome erkalten.

Das so erhaltene Product besteht aus dunkelvioletten Schuppen von starkem Glanze. Auf einer Porzellanschale unter Luftzutritt erhitzt, stösst es Dämpfe von Chlorid aus und hinterlässt Titansäure. An der Luft zerfliesst es und wird allmälig unter Bildung von Titansäure und Salzsäure zersetzt. Wasser löst es mit violettrother Farbe; auch diese Lösung entfärbt sich allmälig und lagert Titansäure ab. Aus der wässerigen Lösung fällen Alkalien und kohlensaure Alkalien dunkelbraunes Sesquioxydulhydrat (Seite 375), Schwefelwasserstoff wirkt nicht darauf, Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält sich wie die Alkalien. Die Auflösung ist ein äusserst kräftiges Reductionsmittel; sie reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen, verwandelt Kupferoxyd- und Eisenoxyd-Salze in Oxydulsalze und scheidet beim Erhitzen aus schwefliger Säure Schwefel ab.

Digerirt oder kocht man eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure mit Silberpulver, so erfolgt, wie oben Seite 375 gesagt, Desoxydation der Säure, wie durch Kupfer, und die violettrothe Flüssigkeit enthält dann ebenfalls Titansesquichlorür (v. Kobell).

Titanfluorid: $TiFl_2$. — Unverdorben erhielt die Verbindung als eine farblose rauchende Flüssigkeit durch Destillation eines Gemenges von Flussspath und Titansäure mit rauchender Schwefelsäure in einem Apparate von Platin. Löst man Titansäure in Flusssäure und verdampft man die Lösung, so bleibt die wasserhaltige Verbindung als syrupartige Masse zurück, in welcher sich auch Krystalle derselben bilden. Diese zerfallen im Wasser in eine saure auflösliche Verbindung und eine basische unlösliche. Jene entspricht der Kiesel- und Bor-Fluorwasserstoffsäure und kann deshalb Titan-Fluorwasserstoffsäure genannt werden. Ihre Formel ist $HFl, TiFl_2$. Sie giebt, mit Basen neutralisirt, Salze, deren Formel der Formel der Säure entspricht ($RFl, TiFl_2$). Das Fluortitankalium, welches zur Darstellung von metallischem Titan be-

nutzt wird, ist oben Seite 370 bei der Darstellung der Titansäure nach Wöhler besprochen worden.

Cyantitan-Stickstofftitan. Formel: $TiCy, 3(Ti_3N)$; in 100: Cyantitan 16,2, Stickstofftitan 83,8 oder Titan 78, Kohlenstoff 18,1, Stickstoff 3,9. — Die kupferfarbenen Würfel, welche sich in Hohöfen, wo titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden, bilden, und welche man früher mit Wollaston, der sie zuerst auffand, für metallisches Titan nahm, sind diese intessante Verbindung (Seite 367). Sie kommen bisweilen in den Eisensauen aus Hohöfen in ausserordentlicher Menge vor, so z. B. in den Eisensauen des Rübelander Ofens am Harze (Blumenau, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 67, S. 122). Man befreit sie von dem anhängenden Eisen- und Gestellstein-Massen zunächst durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen, zuletzt durch Behandeln mit concentrirter Flusssäure. Sie enthalten dann noch Graphitblättchen eingemengt, die nicht leicht zu entfernen sind. Mit Kalihydrat geschmolzen, geben die Würfel Ammoniakgas; in einem Strome Wasserdampf geglüht, geben sie, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure, Titansäure. Erhitzt man sie gepulvert mit den Oxyden von Kupfer, Quecksilber, Blei, so erfolgt lebhafte Verbrennung. In hoher Temperatur sind sie flüchtig.

Wird ein Gemenge von wasserfreiem Blutlaugensalz und Titansäure in einem verschlossenen Tiegel eine Stunde lang bei Nickelschmelzhitze erhitzt, so resultirt eine braune poröse Masse, in welcher sich das Cyantitan-Stickstofftitan in feinen kurzen Prismen zerstreut findet. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wird Eisen unter heftiger Gasentwickelung gelöst mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich den zerriebenen Würfeln und sich wie diese verhaltend (Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 34).

Tantal, Niob.

(Tantalitmetalle).

Hatchett fand im Jahre 1801 in einem dem British Museum gehörenden, muthmasslich von Massachusets in Nordamerika abstammenden schwarzen Minerale das säureähnliche Oxyd eines neuen Metalles und nannte dies, nach der Abstammung des Minerals, Columbium, das Mineral selbst Columbit.

Ein Jahr darauf entdeckte Ekeberg in zwei, damals neuen Mineralien, von denen das eine zu Kimito in Finnland, das andere zu Ytterby in Schweden vorkommt, sin neues Metall, welches er Tantal (*Tantalum*), sowie die Mineralien Tantalit und Yttrotantalit nannte. Das Oxyd

des Metalls zeigte sich nämlich unlöslich in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln für die Oxyde, den Säuren, was damals höchst auffallend erschien, und Ekeberg verglich daher dasselbe mit dem Tantalus. Klaproth bestätigte die Eigenthümlichkeit des von Ekeberg entdeckten Oxydes, nannte es aber Tantalerde (*Tantalea*).

Wollaston fand 1809 bei einer erneuten Untersuchung des Columbits, dass das daraus erhaltene Oxyd, Hatchett's Columbiumsäure, identisch sei mit dem von Ekeberg aus dem Tantalit dargestellten Oxyde und bemerkte, dass sich auch zwischen Columbit und Tantalit keine andere Verschiedenheit erkennen lasse, als dass das specifische Gewicht des ersteren weit kleiner sei als das des letzteren, was von Höhlungen und verschiedenen Aggregationen herrühren könne. Berzelius, welcher das Oxyd aus dem finnländischen Tantalite zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung machte, und es ebenfalls im Allgemeinen mit Hatchett's Columbiumsäure übereinstimmend fand, behielt doch für dasselbe den Namen Tantalsäure und für das Metall den Namen Tantal bei, weil er meinte, die Ableitung des Namens von einem Fundorte sei unzweckmässig. Einige abweichende Eigenschaften der Columbiumsäure Hatchett's, so namentlich die Eigenschaft, die Phosphorsalzperle blau zu färben, welche seiner Tantalsäure abging, schob er auf eine Verunreinigung mit Wolframsäure (vergl. Klaproth's chemisches Wörterbuch die Artikel Columbium und Tantalum).

Ein Mineral, welches zu Bodenmais in Baiern gefunden wurde und welches man zuerst für Pechblende und Wolfram hielt, erkannte Gehlen als Tantalit, was Vogel durch die quantitative Analyse bestätigte. Man unterschied daher Tantalit von Nordamerika (Hatchett's Columbit), Tantalit von Finnland und Schweden (und zwar von Kimito, Tamela, Broddbo und Finbo) und Tantalit von Baiern (von Bodenmais), wozu neuerlichst der Tantalit vom Ilmengebirge (Sibirien) und der Tantalit von Limoges (Frankreich) gekommen sind.

Ausser im Tantalit und Yttrotantalit wurde die Tantalsäure noch im Pyrochlor, von Wöhler, im Aeschynit, von R. Herrmann, im Uranotantal (Samarskit, Yttroilmenit von Herrmann), von H. Rose und in einigen anderen, sehr seltenen Mineralien gefunden (vergl. H. Rose, Pogg. Annal. Bd. 63, S. 321).

Durch eine höchst mühevolle Arbeit, an welcher man in gleicher Weise Scharfsinn und Ausdauer bewundern muss, hat H. Rose dargethan, dass unter dem Namen Tantalsäure verschiedene Metallsäuren vereinigt sind, und dass man häufig ein Gemenge derselben für Tantalsäure genommen. Anfangs glaubte er drei verschiedenen Tantalitsäuren annehmen zu müssen (Pogg. Annal. Bd. 63, S. 317; Bd. 69, S. 115; Bd. 71, S. 157; Bd. 74, S. 85 u. 285), später hat sich ihm aber herausgestellt, dass nur zwei Säuren verschiedener Metalle in den Tantaliten vorkommen, dass aber, je nach der Verarbeitung des Säuregemenges aus den Tantaliten, zwei verschiedene Säuren ein und desselben Metalles,

also zwei Oxydationsstufen ein und desselben Metalles erhalten werden können, welche er eben früher für Säuren verschiedener Metalle nahm (Pogg. Annal. Bd. 90, S. 456). Die speciellen Berichte über diese Säuren, die Metalle derselben und deren übrige Verbindungen stehen noch in Aussicht; was jetzt von H. Rose darüber veröffentlicht ist, beschränkt sich im Allgemeinen auf Angaben über Scheidung und zur Darlegung der Verschiedenheit.

Der finnländische Tantalit enthält wesentlich nur eine einzige dieser Metallsäuren und diese hat die Eigenschaften, welche Berzelius früher, in einer Abhandlung über dieselbe, sowie in den früheren Auflagen seines Lehrbuches angiebt. Nur in der letzten Auflage des Lehrbuches schreibt er, nach den Resultaten Wöhler's, welcher eine Säure aus Pyrochlor und baierischem Tantalit zu seinen Versuchen anwandte, der Säure einige Eigenschaften zu, welche die aus den finnländischen Tantaliten nicht besitzt. Der Säure aus den finnländischen Tantaliten hat H. Rose den Namen Tantalsäure gelassen.

Die finnländischen Tantalite unterscheiden sich von den anderen Tantaliten wesentlich durch ihr weit höheres specifisches Gewicht (7,1 bis 7,5) und durch eine andere Krystallform. Sie sind als tantalsaures Eisenoxydul zu betrachten, worin das Eisenoxydul durch Manganoxydul, die Tantalsäure durch Zinnoxyd (Zinnsäure) in grösserer oder geringerer Menge vertreten werden. Brooks fand in einem nicht krystallisirten Tantalit von Tamela: Tantalsäure 84,7, Eisenoxydul 14,29, Manganoxydul 1,78, unreines Kupferoxyd 0,04, Zinnoxyd 0,5; ein Krystall enthielt, nach Wornum, Tantalsäure 77,8, Eisenoxydul 8,5, Manganoxydul 4,9, Kalkerde 0,5, unreines Kupferoxyd 0,24, Zinnoxyd 6,8. Die Tantalite von Broddbo enthalten, nach Berzelius, auch Wolfram (Pogg. Annal. Bd. 66, S. 324 u. 331). Aus dem specifischen Gewichte (7,651) zu schliessen, kommt der Tantalit von Limoges, der neuerlichst von Damour entdeckt ist, neben den finnländischen Tantalit zu stehen.

Die Tantalite von Bodenmais, Nordamerika (Massachusets) und vom Ilmengebirge, deren specifisches Gewicht geringer ist, als das der finnländischen und des Tantalits von Limoges, indem es sich auf höchstens 6,46 erhebt, weichen auch in Hinsicht auf die Form, welche die des Wolframs ist, von den finnländischen ab — der Tantalit von Limoges ist noch nicht krystallisirt angetroffen — und werden deshalb, nach H. Rose, zweckmässig gemeinschaftlich mit dem Namen Columbite umfasst. Haidinger hat dafür den Namen Niobit vorgeschlagen. In denselben ist Tantalsäure nicht enthalten, sondern kommt statt dieser Säure eine andere Metallsäure vor, deren Metalle H. Rose den Namen Niob (*Niobium*, von Niobe, der Tochter des Tantalus) gegeben hat, wonach die Säure selbst Niobsäure heisst. In dem baierischen krystallisirten Columbit von 6,390 specif. Gewicht fand H. Rose: Metallsäure 81,07, Eisenoxydul 14,30, Manganoxydul 3,85, unreines Kupferoxyd 0,13, Zinnoxyd 0,45; in einem amerikanischen krystallisirten Columbite

von 5,7 specif. Gewicht; Metallsäure 79,62, Eisenoxydul 16,37, Manganoxydul 4,44, unreines Kupferoxyd 0,06, Zinnoxyd 0,47; in dem sibirischen Columbite von 5,46 specif. Gewicht endlich fand Bromeis: Metallsäure 78,6, Eisenoxydul 12,76, Manganoxydul und Yttererde 4,48, Magnesia 3,01, Kalkerde 0,75, Uranoxyd 0,56. Diese Tantalite waren es, in denen H. Rose früher zwei Säuren enthalten glaubte, von denen er die eine Pelopsäure, die andere Niobsäure nannte (siehe oben). Jetzt hat er der früheren Pelopsäure den Namen Niobsäure gegeben, während die frühere Niobsäure, eine sauerstoffärmere Säure desselben Metalls, des Niobs, welche unter gewissen Umständen auftritt, aber wahrscheinlich nicht in den Tantaliten enthalten ist, noch ihres Namens harrt. Ihre Zusammensetzung ist der Art, dass der Name niobige Säure nicht dafür passt.

Durch den Umstand, dass die Tantalite von verschiedenen Fundorten ein sehr verschiedenes specif. Gewicht besitzen und dass die Tantalite von grösserem specif. Gewichte auch eine Metallsäure von grösserem specif. Gewichte geben, wurde H. Rose zuerst auf die Vermuthung geleitet, es müssten in den Tantaliten verschiedene Metallsäuren enthalten sein. Aus den Tantaliten von Finnland, welche das grösste specif. Gewicht haben, wird auch die Metallsäure erhalten, welche das grösste specif. Gewicht besitzt; die Tantalite von Bodenmais, Nordamerika und Sibirien, deren specif. Gewicht geringer ist, geben auch nur eine Säure von geringerem specif. Gewicht. Woher es aber kommt, dass das specif. Gewicht der letzteren Tantalite untereinander wiederum sehr verschieden ist (von 6,4 bis 5,4), ja dass das specif. Gewicht der Tantalite aus ein und demselben Fundorte oft nicht unbeträchtlich variirt, darüber müssen weitere Versuche Aufklärung verschaffen. Früher nahm H. Rose das abweichende relative Verhältniss der Pelopsäure zur Niobsäure in denselben als Ursache davon an, glaubte er, dass das specif. Gewicht der Tantalite um so geringer sei, je mehr die Niobsäure (die frühere) überwiege (Pogg. Annal. Bd. 63. S. 327 und Bd. 71. S. 168).

Berzelius erhielt das Tantalmetall durch Erhitzen von Fluortantal-Kalium mit Kalium (siehe Zirconerde II. 2. S. 643). Es wird dabei mit Feuererscheinung reducirt, und wenn man dann die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Fluorkalium auf, und das Tantal bleibt als schwarzes Pulver zurück, das unter dem Polirstahle eine eisengraue Farbe und Metallglanz bekommt. — H. Rose stellte das Tantal durch Erhitzen von Tantalchlorid-Ammoniak dar. Die Flamme der Spirituslampe reicht zur Reduction nicht aus, dieselbe erfolgt nur vollständig durch starkes Kohlenfeuer. Das Metall tritt in zusammenhängenden schwarzen Rinden auf, die vom Wasser nicht verändert werden, sich also leicht auswaschen lassen.

Das Tantalmetall verbrennt, an der Luft erhitzt, unter starker Feuererscheinung zu weisser Tantalsäure. Von den gewöhnlichen Säuren, so namentlich auch von Salpetersäure und Königswasser, wird es selbst

beim Kochen so gut wie gar nicht angegriffen, merkwürdig leicht und schnell aber von einem Gemenge aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure (Berzelius, H. Rose). Nach Berzelius wird es auch von Fluorwasserstoffsäure allein unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Auf nassem Wege wirken die Alkalien nicht darauf, aber beim Schmelzen mit Alkalihydrat und kohlensauren Alkalien wird es oxydirt (Berzelius).

Auf gleiche Weise wie das Tantalmetall wurde von H. Rose aus dem Niobchlorid-Ammoniak das Niobmetall dargestellt*). Es verhält sich beim Erhitzen und gegen Auflösungsmittel wie das Tantal.

Die Säuren der Metalle, sowie die, diesen proportionalen Chloride und die Schwefelverbindungen. — Zur Darstellung der Metallsäure aus den Tantaliten, Columbiten u. s. w. schlägt man am besten einen Weg ein, welcher zuerst mit sehr glücklichem Erfolge von Berzelius bei den Analysen der Tantalite betreten worden ist. Man schmilzt nämlich die höchst fein gepulverten oder geschlämmten Mineralien mit einer bedeutenden Menge (dem sechsfachen bis achtfachen Gewichte) von zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel bis zur vollständigen Auflösung, behandelt die geschmolzene Masse, nachdem sie zerrieben, mit vielem Wasser und kocht das Ungelöste damit aus. Bei dieser Behandlung mit Wasser lösen sich schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul; unreine, das heisst eisenhaltige, zinnhaltige, eventuell auch wolframhaltige Säure bleibt zurück. Man übergiesst diese, nachdem sie ausgewaschen, mit Schwefelammonium, welches Schwefelzinn und Schwefelwolfram löst und das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt, das die Säure grün oder schwarz färbt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, dem Schwefelammonium beigemengt ist, behandelt man die Säure mit Salzsäure, welche das Schwefeleisen zersetzt und entfernt, und wäscht dann die weisse Metallsäure anhaltend mit kochendem Wasser aus. Wie H. Rose gefunden hat, kann die so bereitete Säure, namentlich die aus den Tantaliten, doch noch geringe Mengen von Zinnoxyd und Wolframsäure enthalten, welche sich erst bei der Verwandlung in Chlorid zu erkennen geben. Es ist besser die rohe Säure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln und das Ungelöste mit verdünntem Schwefelammonium gut auszuwaschen, Die Säure ist dann rein bis auf einen Gehalt an Natron, von welchem sie am besten durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali befreit wird.

War finnländischer Tantalit auf beschriebene Weise verarbeitet worden, so ist die erhaltene Säure, wie sich aus Früherem ergiebt, Tantal-

*) Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass der Name Niob an die Stelle des Namen Pelop getreten ist, dass also alle früheren Pelopverbindungen jetzt Niobverbindungen sind. Die früheren Niobverbindungen sind natürlich noch jetzt Niobverbindungen.

säure; aus bairischem, amerikanischem und sibirischem Columbite resultirt Niobsäure.

Wenn man die Säure aus den finnländischen Tantaliten mit Kohle innig mengt und das Gemenge in einer Glasröhre, bei Glühhitze, mit trocknem Chlorgase behandelt, wenn man also im Allgemeinen so verfährt, wie bei der Bereitung von Aluminiumchlorid und Chromchlorid, so entsteht starres Tantalchlorid (Tantalsuperchlorid), das eine gelbe Farbe besitzt, leicht schmelzbar und leicht flüchtig ist und beim Zusammentreffen mit Wasser in Tantalsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt.

Zum vollständigen Gelingen des Processes müssen gewisse Vorsichtsmaassregeln auf das Genaueste befolgt werden. Die Tantalsäure wird mit Stärkemehl oder besser mit Zucker gemengt und das Gemenge bei Ausschluss von Luft bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz geglüht. Die erhaltene poröse Kohle wird in kleine Stücken zerbrochen, bis zum Glühen erhitzt, und im glühenden Zustande in die Glasröhre gefüllt, welche in einem Verbrennungsofen zwischen starkem Kohlenfeuer zum Glühen gebracht wird, während ein Strom Kohlensäuregas, der durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium sorgfältig getrocknet ist, darüber geleitet wird. Es ist dies nöthig, weil die Kohle auch im stark geglühten Zustande und wenn sie auch möglichst schnell in die Glasröhre gebracht wird, doch aus der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht, welche zersetzend auf das Chlorid während dessen Bildung einwirkt.

Entwickelt sich bei der Behandlung der glühenden Kohlenmasse mit Kohlensäure keine Spur von Wasser mehr, so lässt man die Glasröhre erkalten, während das Hindurchleiten von Kohlensäuregas fortgesetzt wird. Dann vertauscht man den Kohlensäure-Apparat mit einem Chlor-Apparate, erhitzt aber die Glasröhre nicht eher als bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und alle Theile des Apparats mit Chlorgas erfüllt sind.

War die Tantalsäure vorher nicht völlig von der Wolframsäure befreit, so erhält man anstatt eines gelben Chlorids ein rothes. Durch gelindes Erhitzen lässt sich das rothe Wolframchlorid annähernd von dem gelben Tantalchloride trennen, da es etwas flüchtiger ist als dieses. Mit etwas grösserer Schwierigkeit lässt sich das Zinnchlorid im Tantalchlorid erkennen, wenn das in den Tantaliten enthaltene Zinnoxyd nicht vollständig entfernt war. Es zeigt sich meist, noch ehe das Tantalchlorid sich zu verflüchtigen anfängt, in Tropfen, welche gewöhnlich eine gelbliche Farbe haben.

Das aus reiner Tantalsäure auf angegebene Weise erhaltene Tantalchlorid ist, wie schon gesagt, gelb und leicht flüchtig. Der Versuch, es in der Glasröhre, in welcher es entstanden ist, an eine andere Stelle zu treiben, darf indess nicht früher gemacht werden, als bis die Zersetzung der Tantalsäure beendet ist, also die Bildung von Kohlenoxydgas aufgehört hat. Erhitzt man es früher, so wird davon stets ein kleiner Theil

durch das Kohlenoxyd zersetzt und es bleibt ein geringer weisser Rückstand von Tantalsäure. Erst dann, wenn der Apparat nur noch reines Chlorgas enthält lässt sich das gelbe Chlorid vollständig von einer Stelle zur anderen sublimiren. War der Apparat nicht frei von Luft, so zeigt sich neben dem gelben Sublimat auch ein weisses, das beim Erhitzen Säure hinterlässt. H. Rose hält es für ein Acichlorid.

Obgleich das Tantalchlorid nicht voluminös ist, so ist es doch rathsam, bei seiner Darstellung das Glasrohr nicht zu eng zu nehmen. Will man ohngefähr 5 Grm. Tantalsäure in Chlorid verwandeln, so ist es gut eine Röhre anzuwenden, deren Durchmesser nicht unter $^5/_8$ Zoll beträgt. Das Chlorid häuft sich nämlich unmittelbar vor der Kohlenmasse an und darf doch, wie erwähnt, nicht eher weiter getrieben werden, als bis alle Säure in Chlorid verwandelt ist.

Behandelt man auf gleiche Weise die Metallsäure aus bairischem, amerikanischem oder sibirischem Columbit mit Chlorgas, so treten zwei verschiedene Chloride auf, nämlich ein weisses, unschmelzbares und sehr schwer flüchtiges Chlorid, und ein gelbes, schmelzbares, leichter flüchtiges Chlorid. Das weisse Chlorid erzeugt sich stets zu Anfang der Operation, das gelbe mehr gegen das Ende derselben und dann in grösserer Menge. Durch gelindes Erhitzen lässt sich das flüchtige gelbe Chlorid wegtreiben und so eine Trennung beider Chloride bewerkstelligen, aber es ist dabei der Umstand sehr hinderlich, dass das weisse Chlorid äusserst voluminös auftritt, so dass sich die Röhre, selbst wenn sie sehr weit genommen wurde und wenn man auch nur kleine Mengen der Säure anwandte, sehr leicht verstopft. Um nun in diesem Falle dem Chlorgase den ferneren Durchgang zu ermöglichen, muss man das Sublimat rasch einer starken Hitze aussetzen, einer Hitze, höher als sie zum Verflüchtigen des gelben Chlorids erforderlich ist. Hierzu kommt dann noch, dass das gelbe Chlorid, wie das Tantalchlorid, nicht ohne Rückstand flüchtig ist, wenn es in einer Atmosphäre erhitzt wird, welche Kohlenoxydgas enthält.

Das gelbe und weisse Chlorid, welche aus der Metallsäure der Columbite resultiren, wurden nun von H. Rose für die Chloride zwei verschiedener Metalle genommen. Das Metall des gelben Chlorids nannte er Pelop, das des weissen Chlorids Niob. Es war ihm allerdings nicht entgangen, dass die Säure aus dem weissen Chloride (die Chloride zerfallen, wie auch das Tantalchlorid, in Wasser gebracht, in Metallsäure und Salzsäure), bei erneueter Behandlung mit Kohle und Chlorgas, stets wieder etwas gelbes Chlorid lieferte und dass, umgekehrt, die Säure aus dem gelben Chloride wiederum etwas weisses Chlorid gab, aber es wurde dies auf unvollständige Scheidung der beiden Chloride geschoben. Nach vielen mühevollen, aber vergeblichen Versuchen, Säuren zu erhalten, welche respective nur weisses oder gelbes Chlorid lieferten, wurde endlich bei einem Versuche, von einer Säure, welche aus einem sehr reinen weissen Chloride dargestellt war, höchst unerwarteter Weise, nur gelbes

Chlorid erhalten und so erkannt, dass das gelbe und weisse Chlorid nicht Chloride verschiedener Metalle sind, sondern Chloride ein und desselben Metalls.

Die beiden Chloride sind nicht isomere Modificationen, sondern das gelbe Chlorid ist reicher an Chlor als das weisse, und ebenso ist die Metallsäure, welche durch Zersetzung des gelben Chlorids mit Wasser entsteht, sauerstoffreicher als die aus der Zersetzung des weissen Chlorids resultirende Säure. Indem H. Rose nun den Namen Pelop aufgab, nannte er das gelbe Chlorid, das frühere Pelopchlorid, Niobchlorid, und die daraus entstehende Säure, die frühere Pelopsäure, Niobsäure; dem weissen Chloride, dem früheren Niobchloride, und der daraus entstehenden Säure, der früheren Niobsäure, hat er noch keinen Namen gegeben, indem der Sauerstoffgehalt dieser Säure den Namen niobige Säure nicht zulässt, das Chlorid also auch nicht Niobchlorür genannt werden kann. In dem Folgenden sollen die beiden Chloride gelbes und weisses Niobchlorid, die beiden Säuren Niobsäure und $_w$Niobsäure genannt werden, wobei das w an die Abstammung aus weissem Chloride erinnern mag.

Unter welchen besonderen Umständen das gelbe und weisse Chlorid aus den Säuren erhalten werden, darüber hat H. Rose ausführliche Mittheilungen gemacht. Das gelbe Chlorid wird erhalten:

1) wenn die Menge der Kohle sehr gross ist im Verhältniss zur Säure;
2) wenn durch starkes Glühen des Gemenges aus Säure und Kohle, in einem Strome trocknen Kohlensäuregases, alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist;
3) wenn nach dem Erkalten des Gemenges in dem Kohlensäurestrome die Kohlensäure durch völlig luftfreies Chlorgas vollständig verdrängt wird;
4) wenn endlich die Temperatur beim Erhitzen im Chlorgase so mässig erhalten wird, dass mit der Bildung des Chlorids nicht zugleich die Verflüchtigung zusammenfällt.

Bei Befolgung aller dieser Vorsichtsmaassregeln liefert selbst die Säure aus weissem Chloride das reinste gelbe, in Nadeln krystallisirte Chlorid, und auch die Säuren, welche unmittelbar aus den Colombiten abgeschieden worden sind, geben dann nur gelbes Chlorid. Bleibt eine oder die andere der angegebenen Vorsichtsmaassregeln unerfüllt, so treten gelbes und weisses Chlorid auf, oder es wird sogar nur weisses Chlorid erhalten.

Die Menge der Kohle muss für die Darstellung des gelben Chlorids das Dreifache bis Vierfache der Säure betragen. Man mengt die Säure zweckmässig zuerst mit Stärkemehl, verkohlt das Gemenge, zerreibt die kohlige Masse, mengt sie dann mit Zucker, verkohlt wieder und wiederholt dies ebenfalls nochmals. Man muss sich durch Wägung der reinen und der mit Kohle gemengten Säure überzeugen, dass wirklich die angegebene Menge von Kohle vorhanden ist.

Bei Verarbeitung von 12 bis 15 Grm. Säure wendet man eine Glas-

röhre von 5 Fuss Länge und $^3/_4$ Zoll Weite an. Ist alle Feuchtigkeit durch Glühen des Gemenges in dem Kohlensäurestrome entfernt worden, so lässt man die Röhre erkalten, und vertauscht den Kohlensäureapparat mit dem Chlorapparate, aus welchem vorher alle Luft ausgetrieben ist. Nachdem der Chlorstrom ohngefähr eine Stunde über das Gemenge gegangen ist, fängt man an dasselbe, wie bei der Elementaranalyse organischer Körper, zollweise fortschreitend zu erhitzen, wobei man, bei jedem neuen Auflegen von glühenden Kohlen eine zu starke Erhöhung der Temperatur auf das Sorgfältigste vermeidet. Erst wenn die Bildung des Chlorids in der ganzen Menge erfolgt und durch das Chlorgas alles Kohlenoxydgas verdrängt ist, giebt man die stärkste Hitze, um das Chlorid aus der Kohle zu treiben. So wie man früher an irgend einer Stelle zu stark erhitzt, erzeugt sich augenblicklich etwas von dem weissen Chloride.

Will man weisses Chlorid darstellen, so wird die Säure aus den Columbiten oder die Säure aus dem weissen oder gelben Chloride mit einer nicht zu grossen Menge Zucker verkohlt, das Gemenge nach dem Einfüllen in das Glasrohr in einer Atmosphäre von Kohlensäure geglüht, dann wird sogleich, ohne erkalten zu lassen, ein luftfreier Chlorapparat an die Stelle des Kohlensäureapparats gesetzt, und nun die stärkste Hitze gegeben, welche das Glas ertragen kann. Nach wenigen Augenblicken erscheint das Sublimat des weissen Chlorids. Wie schon oben angegeben, verstopft dasselbe das Glasrohr äusserst leicht, man darf deshalb nicht mehr als 2 Grm. Säure anwenden und muss doch das Rohr sehr weit nehmen. Gegen das Ende der Operation tritt etwas gelbes Chlorid auf, das man, nachdem das Kohlenoxyd verjagt ist, vom weissen Chloride abtreiben kann. Es verflüchtigt sich dabei zwar etwas weisses Chlorid mit dem gelben, aber das rückständige weisse Chlorid ist rein.

Wie schon mehrfach erwähnt, werden alle drei Chloride, das Tantalchlorid, das gelbe und weisse Niobchlorid durch Wasser zerlegt, indem Chlorwasserstoffsäure und den Chloriden proportionale Metallsäuren entstehen, die sich besonders beim Kochen der Flüssigkeit abscheiden. Selbst die Feuchtigkeit der Luft bewirkt diese Zersetzung in längerer Zeit vollständig. Je nachdem man die Chloride sofort nach ihrer Bereitung mit einer grossen Menge Wasser behandelt, oder die Zersetzung derselben ganz allmälig durch die Feuchtigkeit der Luft stattfinden lässt, sind die Säuren amorph oder krystallinisch, wie unten weiter besprochen werden wird.

Die Verschiedenheit, welche die drei verschiedenen Chloride bei der Zersetzung durch Wasser zeigen, hat H. Rose im Folgenden zusammengestellt, wobei bemerkt werden mag, dass die Angaben aus der Zeit datiren, wo das gelbe Chlorid noch für Pelopchlorid, das weisse Chlorid für Niobchlorid gehalten wurden.

Wird weisses Niobchlorid mit vielem Wasser übergossen, so bildet zwar die ausgeschiedene „Niobsäure ein milchichtes Gemenge mit der Flüssigkeit, aber beim Kochen scheidet sie sich als coagulirte Flocken,

ähnlich dem Chlorsilber, aus; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Chlorwasserstoffsäure, keine Spur von $_w$Niobsäure. Aus diesem Grunde lässt sich die quantitative Zusammensetzung des weissen Niobchlorids und dadurch die Zusammensetzung der $_w$Niobsäure sehr gut ermitteln.

Uebergiesst man gelbes Niobchlorid mit vielem Wasser und kocht man damit, so scheidet sich die Niobsäure ebenfalls, aber nicht in coagulirten Flocken, ab. Die Flüssigkeit läuft langsam durchs Filter und lässt sich schwierig filtriren. Auch hält die entstandene verdünnte Chlorwasserstoffsäure etwas Niobsäure aufgelöst, so dass die Analyse dieses Chlorids mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Das Tantalchlorid kann nicht durch Erhitzen mit Wasser vollständig zerlegt werden. Von der abgeschiedenen Tantalsäure geht gern etwas durchs Filter, und die Säure ist durch langes Aussüssen mit Wasser schwer von aller Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Dahingegen kann das Tantalchlorid für eine genauere Untersuchung am besten durch vieles Wasser zersetzt werden, zu welchem Ammoniak hinzugefügt worden ist. Die Säure scheidet sich dabei vortrefflich, schon in der Kälte, in geronnenen Flocken aus, die sich gut filtriren und vollständig und leicht auswaschen lassen, so dass aller Chlorgehalt in die Flüssigkeit geht. Bei den beiden Niobchloriden ist diese Methode der Zersetzung nicht zu gebrauchen, da die ammoniakalische Flüssigkeit nicht ohne lösenden Einfluss auf die beiden Niobsäuren ist.

Gegen Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die Chloride auf folgende Weise.

Tantalchlorid, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich in der Kälte oder in geringer Wärme unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure zu einer nicht völlig klaren Flüssigkeit, die sich beim Kochen stark trübt und beim Erkalten zu einer weissen opalisirenden Gallerte gerinnt. Wird diese mit Wasser verdünnt, so löst das saure Wasser nur Spuren von Tantalsäure, und wird das Ganze gekocht, fast nichts davon auf.

Auch gelbes Niobchlorid löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die Auflösung trübt sich ebenfalls beim Kochen, bildet aber beim Erkalten eine weniger dicke Gallerte als das Tantalchlorid. Wird diese mit Wasser verdünnt, so löst sich im sauren Wasser ein Theil der Niobsäure auf; wird das Ganze gekocht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit fast nichts von derselben.

Das weisse Niobchlorid löst sich bei gelindem Erwärmen vollkommen in concentrirter Schwefelsäure, und diese Auflösung trübt sich nicht durch starkes Kochen. Wird die Auflösung mit kaltem Wasser verdünnt, so bleibt sie vollkommen klar, aber durch Kochen trübt sie sich und lässt alle $_w$Niobsäure fallen.

Wird Tantalchlorid mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so löst es sich in der Kälte zu einer trüben Flüssigkeit auf, die nach längerer Zeit gelatinirt. Kaltes Wasser löst aus der Gallerte nur Spuren

von Tantalsäure, die auch durch Kochen nicht abgeschieden werden. Behandelt man das Tantalchlorid kochend mit Chlorwasserstoffsäure, so löst es sich nicht vollständig auf, und die Lösung gelatinirt nicht. Setzt man dann Wasser hinzu, so löst sich alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die durch Kochen nicht stärker getrübt wird. Schwefelsäure bringt aber darin schon in der Kälte nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag hervor.

Das *gelbe Niobchlorid*, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löst sich ebenfalls darin auf; auch diese Auflösung trübt sich nach längerer Zeit und gerinnt. In Wasser löst sich das Ganze nicht vollständig auf; die filtrirte Auflösung ist opalisirend und enthält viel Niobsäure, die aus der Flüssigkeit durch Kochen fast ganz gefällt wird. Kocht man dagegen Niobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine unklare Lösung, die nicht zu einer steifen Gallerte gerinnt. Setzt man Wasser dazu, so entsteht eine klare Flüssigkeit, die durch Kochen nicht getrübt wird. In der Kälte bewirkt Schwefelsäure darin keine Fällung, wohl aber beim Kochen.

Wird *weisses Niobchlorid* mit Chlorwasserstoffsäure kalt behandelt, so löst es sich nicht darin auf und gerinnt damit nicht zu einer Gallerte. Wird die Masse mit Wasser übergossen, so bleibt die $_{w}$Niobsäure ungelöst, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält sehr wenig von derselben. Wird hingegen das weisse Niobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird es zwar ebenfalls nicht von derselben aufgelöst, gerinnt auch nicht zu einer Gallerte, aber bei der Verdünnung mit Wasser löst sich Alles auf, und die $_{w}$Niobsäure wird aus der Auflösung selbst nicht durch Kochen gefällt. Wird aber zu derselben Schwefelsäure gesetzt, so erfolgt schon in der Kälte eine Trübung, und durch Kochen wird alle $_{w}$Niobsäure gefällt.

Auch das Verhalten der Chloride gegen die Alkalien ist von H. *Rose* ermittelt worden. Wird *Tantalchlorid* mit einer Auflösung von Kalihydrat erhitzt, so wird es zum Theil aufgelöst; in reichlicherer Menge löst sich bei gleichem Verfahren das *gelbe Niobchlorid*, und das *weisse Niobchlorid* wird schon in der Kälte vollständig von Kalilauge aufgenommen. Eine Auflösung von kohlensaurem Kali vermag, wenn *Tantalchlorid* damit behandelt wird, keine Tantalsäure aufzulösen, aus dem *gelben Niobchlorid* löst dieselbe aber eine bedeutende Menge von Niobsäure, und vollständig wird das *weisse Niobchlorid* von der Lösung des Kalisalzes aufgenommen.

Die durch Zersetzung der drei Chloride mit Wasser, Auswaschen u. s. w. erhaltenen Säuren sind im hydratischen Zustande sowohl als im geglühten Zustande weiss. Die *Tantalsäure* bleibt beim Glühen weiss oder nimmt nur einen Stich ins Gelbliche an. Die Niobsäure wird schwach gelblich, die $_{w}$Niobsäure stark gelb beim Glühen, aber beide werden beim Erkalten wieder so weiss, als sie vorher waren. Alle drei

Säuren zeigen, wenn ihre Hydrate erhitzt werden, sehr starke Feuererscheinung. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weisses Pulver ohne Glanz; die $_{w}$Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, wie die durch Ammoniak gefällte und geglühte Titansäure, aber sie ist vollkommen weiss.

Wenn man die Säuren durch Uebergiessen der frisch bereiteten Chloride mit Wasser darstellt, so erhält man sie im amorphen Zustande; lässt man aber die Chloride allmälig durch die Feuchtigkeit der Luft sich zersetzen, so bleiben die Säuren, nach Behandlung mit Wasser, im krystallinischen Zustande zurück. Die glasige amorphe und die krystallinische Tantalsäure haben beide ziemlich dasselbe specifische Gewicht, nachdem sie durch die Spirituslampe geglüht worden sind, wobei sie beide das Feuerphänomen zeigen. Niobsäure und $_{w}$Niobsäure haben aber im amorphen Zustande ein grösseres specifisches Gewicht, als in diesem krystallisirten Zustande. Bemerkenswerth ist, dass die amorphe Tantalsäure und Niobsäure, wenn man sie dem Feuer eines Windofens aussetzt, ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht erhalten, und zwar im Allgemeinen ein um so grösseres, je länger die hohe Temperatur anhielt, dass sie aber, dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, wieder ein geringeres specifisches Gewicht bekommen, indem sie dabei krystallinisch oder krystallisirt werden. Das specifische Gewicht in diesem letzteren krystallisirten Zustande ist aber ein anderes als in dem krystallisirten Zustande, wie man sie durch allmälige Zersetzung der Chloride an der Luft erhält. Das specifische Gewicht der $_{w}$Niobsäure wird durch Glühen im Windofen nicht gesteigert, sondern vermindert, und die im Porzellanofenfeuer krystallinisch gewordene Säure hat fast dasselbe specifische Gewicht, wie die aus dem Chloride erhaltene krystallinische Säure. Ich muss in dieser Beziehung auf die sorgfältige Untersuchung von H. Rose in Pogg. Annal., Bd. 74, Seite 85 und 285 (Annal. der Chemie u. Pharmacie, Bd. 61, Seite 165) verweisen, und will nur anführen, dass danach

das specif. Gewicht der	$_{w}$Niobsäure	zwischen	4,5614	und	5,262
„ „ „ „	Niobsäure	„	5,495	„	6,725
„ „ „ „	Tantalsäure	„	7,022	„	8,264

gefunden wurde. Die Tantalsäure konnte bei keiner Temperatur von constantem specifischen Gewichte erhalten werden, wohl aber zeigten die dem Porzellanofenfeuer ausgesetzte krystallinische Niobsäure, sowie die krystallinische und die amorphe $_{w}$Niobsäure ein constantes specifisches Gewicht.

In einem Wasserstoffgasstrome erhitzt, bleibt die Tantalsäure weiss, die Niobsäure wird dabei schwarz, die $_{w}$Niobsäure noch schwärzer. Die Reduction ist aber höchst oberflächlich, so dass die geschwärzten Säuren beim Glühen unter Luftzutritt ohne Gewichtszunahme wieder weiss werden.

Wird die Tantalsäure in einem Strome Ammoniakgas stark ge-

glüht, so färbt sie sich grau, die Niobsäure und $_w$Niobsäure werden schwarz, unter Bildung von vielem Wasser.

Tantalsäure, in Schwefelwasserstoffgas stark erhitzt, wird grau, ohne dass Wasserbildung wahrzunehmen ist; Niobsäure und $_w$Niobsäure verwandeln sich aber unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel in schwarzes Schwefelniob.

Tantalchlorid wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, wohl aber beim Erhitzen, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, in Schwefeltantal verwandelt. Das gelbe Chlorid des Niobs schwärzt sich schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoff und wird zu Schwefelniob, das weisse Chlorid des Niobs bleibt in der Kälte in Schwefelwasserstoffgas unverändert, erst in der Hitze wird es, und zwar sehr leicht, in Schwefelniob verwandelt.

Schwefeltantal wird von Chlorgas in der Kälte leicht angegriffen, aber nicht vollständig zerlegt, in der Hitze aber vollständig zerlegt. Auf Schwefelniob wirkt Chlorgas in der Kälte gar nicht ein, wohl aber erfolgt beim Erhitzen Zerlegung. $_w$Schwefelniob erleidet schon in der Kälte vollständige Zersetzung durch Chlorgas unter Wärmeentwickelung.

Die $_w$Niobsäure lässt sich durch keines der bekannten oxydirenden Mittel in Niobsäure verwandeln, aber es scheint, als ob sich durch gewisse, aber nur wenige desoxydirende Mittel der Niobsäure etwas Sauerstoff entziehen lasse.

Werden die geglühten Säuren, welche in fast allen Lösungsmitteln auf nassem Wege unlöslich sind, mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so lösen sie sich beim Schmelzen darin auf, und die geschmolzene Masse ist in Wasser löslich.

Auf eine andere Weise verhält sich Natronhydrat. Schmilzt man die geglühten Säuren damit, so bekommt man keine klare Masse, sondern es bildet sich ein unlöslicher Bodensatz. Behandelt man die Schmelze mit nicht zu vielem Wasser, so löst dies das überschüssige Natron auf, und es bleibt eine weisse Masse ungelöst. Die Auflösung enthält keine Spur von den Säuren, wenn nicht zu viel Wasser angewandt worden war. Uebergiesst man nach Entfernung des freien Natrons die ungelöste Masse mit vielem Wasser, so löst sie sich auf, und zwar am vollständigsten bei der $_w$Niobsäure. Die Tantalsäure giebt gewöhnlich eine opalisirende Flüssigkeit, weniger thut dies die Niobsäure.

Dies so abweichende Verhalten der Säuren gegen Kali und Natron charakterisirt dieselben wesentlich, und man unterscheidet sie hierdurch von ähnlichen Säuren, namentlich von Wolframsäure.

Werden die Auflösungen der Natronsalze mit den concentrirten Auflösungen der Natronhydrate vermischt, so trüben sie sich sogleich. Geschieht diese Vermischung äusserst langsam und vorsichtig, so kann man alle drei Natronsalze krystallisirt erhalten; die Krystalle setzen sich an die Wände des Gefässes an. Aber nur die Krystalle des $_w$niob-

sauren Natrons können leicht schön erhalten werden; Rose erhielt sie von der Grösse eines halben Zolles und darüber; meistens aber sind sie kleiner. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter auflöslich in warmem. Die Auflösung kann, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden, sie kann auch verdampft werden, und das Salz lässt sich bei der Temperatur des siedenden Wassers von dem Krystallwasser befreien, ohne zersetzt zu werden. Das trockne Salz löst sich wieder vollständig in Wasser, nur das geglühte ist darin unlöslich. Niobsaures und tantalsaures Natron sind weniger beständig. Ihre Auflösungen lassen beim Kochen ein unlösliches saures Salz fallen, ganz besonders das Tantalsäure-Salz, und die, auch bei gewöhnlicher Temperatur, über Schwefelsäure getrockneten Salze lösen sich nicht mehr vollständig in Wasser, namentlich das tantalsaure Natron.

Leitet man über $_w$niobsaures Natron bei Rothglühhitze Schwefelwasserstoff, so lange noch Wasser entsteht und Schwefel entweicht, wozu mehrere Tage erforderlich, so wird eine schwarze krystallinische Masse erhalten, aus welcher Wasser Natriumsulfhydrat löst mit Zurücklassung von schwarzem krystallinischem Schwefelniob. Niobsaures Natron verhält sich auf ähnliche Weise; es färbt sich braunschwarz. Tantalsaures Natron bleibt weiss, indem sich nur das Natron in Sulfhydrat verwandelt, die Tantalsäure aber nicht in Schwefeltantal verwandelt wird.

Auch das saure niobsaure Natron wird bei Rothglühhitze in Schwefelwasserstoffgas schwarz, beim Erkalten braun, und übergiesst man das Product mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff von dem Natriumsulfhydrat, das Schwefelniob wird nicht angegriffen. Auf Zusatz von Salpetersäure erfolgt Oxydation zu weisser Niobsäure unter Entwickelung rother Dämpfe. Das saure tantalsaure Natron wird von Schwefelwasserstoffgas gar nicht verändert; es bleibt weiss.

Schmilzt man $_w$Niobsäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron, so lange noch Gewichtsabnahme stattfindet, so ergiebt sich, dass der Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure das Doppelte beträgt vom Sauerstoffgehalt der angewandten $_w$Niobsäure. Das entstandene $_w$niobsaure Natron löst sich vollständig in Wasser, nachdem das überschüssige kohlensaure Natron durch Wasser ausgezogen ist, denn dies verhindert, wie das Natronhydrat, die Auflösung der Salze der drei Säuren.

Beim Schmelzen der Tantalsäure und Niobsäure mit kohlensaurem Natron konnten von H. Rose keine übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die Tantalsäure trieb bei langem Schmelzen eine Menge Kohlensäure aus, deren Sauerstoffgehalt dem ihrigen gleich war, bei noch längerer Einwirkung entwichen noch immer kleine Mengen Kohlensäure, so dass endlich der Sauerstoff der Tantalsäure zum Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure in dem Verhältniss von 3 : 4 stand. Aber auch dies basische Salz hinterliess beim Behandeln mit Wasser

viel saures tantalsaures Natron. Niobsäure treibt die Kohlensäure leichter aus, als es die Tantalsäure thut, und endlich so viel, dass der Sauerstoffgehalt derselben den Sauerstoffgehalt der Niobsäure übertrifft. Das entstandene basische Salz löst sich, nach Entfernung des kohlensauren Natrons, vollständig in Wasser auf.

Werden die drei Säuren mit kohlensaurem Kali geschmolzen, so zeigen sich im Allgemeinen ähnliche Erscheinungen; aber die entstandenen Kalisalze sind ebenso wenig in dem überschüssigen kohlensauren Kali unlöslich, als in Kalihydrat. Reine Kalisalze lassen sich indess nicht darstellen. Schmilzt man $_{w}$Niobsäure mit kohlensaurem Kali, so erhält man nach dem Auflösen in Wasser eine krystallinische Verbindung von kohlensaurem und $_{w}$niobsaurem Kali. Mit Tantalsäure resultirt eine ähnliche Verbindung, welche aber leicht sehr viel saures tantalsaures Kali in der Auflösung absetzt.

Wird Tantalsäure mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, so bleibt, wie schon angegeben ist, bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser sehr viel saures Salz ungelöst. Aus der Auflösung lässt sich durch Kochen, Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Wasser alle Tantalsäure als saures Salz abscheiden.

Die Niobsäure verhält sich ähnlich; die geschmolzene Masse hinterlässt beim Behandeln mit Wasser saures Salz, aber in ungleich geringerer Menge, und aus der Auflösung scheidet sich beim Eindampfen nur wenig Niobsäure als saures Salz aus. Die $_{w}$Niobsäure, wenn man sie hinreichend lange mit dem kohlensauren Alkali geschmolzen, giebt eine Masse, welche sich vollständig in Wasser löst, natürlich, nachdem das überschüssige kohlensaure Natron entfernt worden, wenn man dies Alkalisalz anwandte.

Aus der Auflösung der tantalsauren, niobsauren und $_{w}$niobsauren Alkalien fällen stärkere Säuren: Tantalsäure, Niobsäure und $_{w}$Niobsäure. Es ist die Schwefelsäure, welche die Fällung vollständiger als andere Säuren bewerkstelligt, die Fällung der $_{w}$Niobsäure schon in der Kälte, die der Tantalsäure beim Kochen. In der Auflösung des tantalsauren Natrons bringt Chlorwasserstoffsäure nur eine Trübung hervor, und ein Uebermaass der Säure löst die abgeschiedene Tantalsäure zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus einer solchen Auflösung Tantalsäure, besonders beim Kochen, aber die Fällung ist unvollständig Auch die aus dem niobsauren Natron durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedene Niobsäure wird durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst, aus welcher aber durch Schwefelsäure die Niobsäure beim Kochen vollständig gefällt wird. Die $_{w}$Niobsäure wird durch Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung des Natronsalzes gänzlich, theils schon in der Kälte, noch mehr beim Kochen gefällt, und ein Ueberschuss der Säure löst nicht viel davon auf, so dass in der abfiltrirten Flüssigkeit nur Spuren von $_{w}$Niobsäure zu finden sind.

In der durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Auflösung des *tantalsauren Alkalis* bewirkt Galläpfeltinctur einen lichtgelben Niederschlag, und auch der durch Schwefelsäure gefällte weisse Niederschlag von Tantalsäure nimmt auf Zusatz von *Galläpfeltinctur* nach einiger Zeit eine lichtgelbe Färbung an. In der Auflösung der *niobsauren Alkalien* entsteht unter ähnlichen Umständen ein orangefarbener, in der der $_{w}$*niobsauren Alkalien* ein dunkelorangerother Niederschlag.

Eine Auflösung von *gelbem Blutlaugensalz* (Kaliumeisencyanür) bringt in der Auflösung der *tantalsauren Alkalien*, nachdem sie höchst schwach sauer gemacht worden sind, einen gelben Niederschlag hervor, in der der *niobsauren Alkalien* einen bräunlichrothen und in der der $_{w}$*niobsauren Alkalien* einen rothen.

Aus einer Auflösung von *tantalsaurem Alkali* fällt *Kohlensäuregas* ein saures Salz; deshalb trübt sich die Lösung an der Luft. Die Lösung der *niobsauren Alkalien* wird weit langsamer und schwieriger durch Kohlensäure gefällt, und sie trübt sich nicht an der Luft. Die Auflösung der $_{w}$*niobsauren Alkalien* endlich erleidet erst nach sehr langer Zeit durch Kohlensäuregas eine Fällung, die sich in vielem Wasser wieder löst.

Die drei Säuren lösen sich in schmelzendem *zweifach schwefelsaurem Kali* klar auf; die $_{w}$Niobsäure giebt beim Erkalten eine krystallinische, die beiden anderen Säuren geben eine nicht krystallinische Masse. Kocht man die Schmelze mit Wasser aus, so bleiben die Säuren mit Schwefelsäure verbunden zurück. Diese Verbindungen können indess nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, die Schwefelsäure lässt sich daraus durch lange genug fortgesetztes Auswaschen vollständig entfernen. Handelt es sich darum, schnell reine Säure daraus zu erhalten, so übergiesst man die Verbindung, nachdem das saure schwefelsaure Kali zum grössten Theil entfernt ist, mit Ammoniakflüssigkeit auf dem Filter und wäscht dann aus.

Sehr charakterisirend ist das Verhalten der Säuren, wenn man sie der desoxydirenden Wirkung von Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure aussetzt.

Wird zu der Auflösung des $_{w}$*niobsauren Alkalis* Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure gegeben und darauf eine *Zinkstange* hineingestellt, so nimmt die ausgeschiedene $_{w}$Niobsäure sehr bald eine schöne rein blaue Farbe an. Nach und nach wird dieselbe schmutziger und endlich braun.

Hat man zu einer Auflösung von *niobsaurem Alkali* Chlorwasserstoffsäure und *Zink* gebracht, so nimmt die Niobsäure keine blaue Farbe an, sie wird nur etwas minder weiss und erhält einen kleinen Stich ins Graue. Nach einem Zusatz von Schwefelsäure entsteht darauf sogleich eine schön blaue Farbe. Diese wird nach einiger Zeit minder rein und schmutziger, aber nicht braun, wie man wohl aus dem Verhal-

ten der Niobsäure zu den Flüssen vor dem Löthrohre zu vermuthen Ursache hat. Wird Niobchlorid, mit Schwefelsäure übergossen, dann Wasser und Zink zugesetzt, so erhält man die blaue Farbe am schönsten. Sie erzeugt sich auch schon, wenn Niobchlorid in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und darauf Wasser und Zink zugesetzt werden.

Tantalsaures Alkali durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, giebt mit Zink keine blaue Farbe, und auch auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht nur eine undeutliche blaue Farbe. Löst man aber Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure und fügt man hierauf Wasser und Zink hinzu, so erhält man die blaue Farbe sehr schön; sie geht nicht ins Braune über, sondern die Säure wird bald wieder weiss. Tantalchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit wenigem Wasser behandelt, giebt ebenfalls mit Zink die blaue Farbe, diese entsteht aber nicht bei Zusatz von vielem Wasser und dann kann sie auch Schwefelsäure nicht deutlich hervorbringen.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die drei Säuren sehr verschieden.

Die Tantalsäure löst sich in Phosphorsalz in grosser Menge zu einem klaren, farblosen Glase auf (Unterschied von Kieselsäure). In der inneren Flamme erleidet dasselbe keine Veränderung. Nach einem äusserst starken Zusatze von Tantalsäure und nur nach sehr langem Blasen nimmt es eine äusserst schwach hellgelbe Farbe an, die indess sehr wenig bemerkbar ist und beim Erkalten verschwindet. Ein Zusatz von Eisenvitriol macht die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth.

Auch die Niobsäure wird in Phosphorsalz in der äusseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase in grosser Menge aufgelöst. In der inneren Flamme bleibt das Glas klar, wird aber braun. Die braune Farbe hat einen kleinen Stich ins Violette, den man besonders bemerken kann, wenn man eine gesättigte Perle lange in der inneren Flamme und dann ein wenig in der äusseren Flamme behandelt hat. Durch längere Behandlung in der äusseren Flamme wird die Perle leicht farblos. Die braune Farbe der Phosphorsalzperle kann besonders auf Kohle, nicht gut auf Platindraht hervorgebracht werden. Durch einen Zusatz von Eisenvitriol wird in der inneren Flamme die braune Phosphorsalzperle blutroth.

Die $_w$Niobsäure wird ebenfalls von Phosphorsalz in grosser Menge in der äusseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Auch in der inneren Flamme ist das Glas klar und farblos, wenn der Zusatz der $_w$Niobsäure nicht sehr bedeutend war. Ist derselbe bedeutender, so wird in der inneren Flamme die Perle violett und durch einen sehr starken Zusatz schön und rein blau, ohne einen Stich ins Violette. Es scheint ein gewisser Zustand der Uebersättigung nöthig zu sein, um die blaue Farbe der Perle hervorzubringen. Die blaue Farbe wird übrigens nicht bloss auf Kohle, sondern auch auf Platindraht erzeugt. In der äusseren Flamme kann die blaue Perle leicht farblos ge-

blasen werden. Mit Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth.

Mit Borax giebt die Tantalsäure, wenn sie in kleiner Menge darin aufgelöst wird, auf Platindraht ein klares farbloses Glas, das auch nicht unklar geflattert werden kann. Setzt man eine grössere Menge der Tantalsäure zum Boraxglase, so wird dieselbe klar aufgelöst, aber das Glas kann unklar geflattert werden. Durch anhaltendes Blasen lässt sich aber das emailweisse unklar geflatterte Glas wiederum klar machen, und es bleibt dann beim Erkalten klar. Durch einen grösseren Zusatz von Tantalsäure zum Boraxglase wird das Glas unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe desselben nicht verändert.

Die Niobsäure verhält sich zum Borax ähnlich der Tantalsäure. Durch wenig Niobsäure wird das Glas durch Flattern nicht unklar, wohl aber durch eine grössere Menge, doch etwas schwerer, als dies beim Glase der Tantalsäure der Fall ist. Das unklar geflatterte Glas kann durch längeres Blasen klar geblasen werden, so dass es auch beim Erkalten klar bleibt. Durch einen grösseren Zusatz von Niobsäure wird das Glas von selbst unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe des Glases nicht braun, wenigstens nicht auf Platindraht.

Auch die $_w$Niobsäure wird vom Borax zu einem klaren Glase aufgelöst, nur bei grösserem Zusatze kann das Glas unklar geflattert werden, aber das unklare Glas kann wieder klar geblasen werden. In diesem Falle wird das Glas in der inneren Flamme noch nicht gefärbt; dies geschieht erst, wenn so viel $_w$Niobsäure in Borax aufgelöst worden ist, dass das Glas, in der äusseren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar und undurchsichtig wird. Wird es dann in der inneren Flamme behandelt, so wird es undurchsichtig violett oder vielmehr bläulich grau.

Ein Gemenge von $_w$Niobsäure und Tantalsäure, sehr reichlich in Phosphorsalz aufgelöst, giebt in der inneren Flamme eine violette oder blaue Perle, vielleicht etwas dunkler, als sie von reiner $_w$Niobsäure wird.

Wird $_w$Niobsäure mit sehr wenig Niobsäure gemengt, so kann durch dies Gemenge das Phosphorsalz in der inneren Flamme noch blau gefärbt werden. Wird aber mehr Niobsäure zugefügt, so wird das Glas in der inneren Flamme braun.

Ueber die Aequivalentgewichte der drei Säuren und die Formeln für die Säuren stehen die Berichte von H. Rose noch zu erwarten. Berzelius gab der Tantalsäure die Formel Ta_2O_3 und berechnete das Aequivalent des Tantals zu 1148,36. Wie Hermann anführt (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 40, Seite 477), hat Berzelius neuerlichst dies Aequivalent nach den neueren Aequivalenten des Schwefels und Chlors umgerechnet und die Zahl 998,36 erhalten.

Der Umstand, dass in den Tantaliten von Finbo und Broddbo offenbar ein Theil der Tantalsäure durch Zinnoxyd (Zinnsäure) vertreten ist,

und dass, umgekehrt, in dem Zinnstein von Finbo ein Theil des Zinnoxyds sich durch Tantalsäure ersetzt findet (Pogg. Annal., Bd. 63, Seite 314), spricht entschieden dafür, dass Zinnoxyd und Tantalsäure isomorph sind, und dass daher die Tantalsäure die Formel TaO_2 erhalten müsse. Die Columbite von Bodenmais und Nordamerika haben, wie schon oben erwähnt, die Krystallform des Wolframs, und man wird daher annehmen müssen, dass die Niobsäure gleiche Constitution habe mit der Wolframverbindung, welche in dem Wolfram enthalten ist. Es wird später bei dem Wolfram hiervon die Rede sein. Bemerkenswerth ist auch, dass der Samarskit (Uranotantal) gleiche Form hat mit dem Columbite von Bodenmais und Nordamerika, und dass in ihm das Uranoxyd die Stelle der Niobsäure zu vertreten scheint, was auf Gleichheit der Constitution des Uranoxyds und der Niobsäure hindeutet.

Das chemische Verhalten der Tantalsäure und Niobsäure redet zu Gunsten der Formel RO_2; die Säuren gleichen nämlich in Bezug auf dies Verhalten am meisten der Titansäure, TiO_2, oder reihen sich doch an diese zunächst an. Lässt man nun für die Tantalsäure die Formel TaO_2 gelten, so berechnet sich aus dem älteren Berzelius'schen Aequivalentgewicht des Tantals (1148,36) das Aequivalent 1531 (das ältere Aequivalent ist um die Hälfte zu vergrössern), aus dem neueren Berzelius'schen Aequivalentgewicht (998,36) das Aequivalent 1331, was mit dem neuerlichst aus der Analyse des Tantalchlorids gefundenen Aequivalent 1333,56 so gut wie übereinstimmt. Das Tantalchlorid besteht dann in 100 aus Tantal 60, Chlor 40; das tantalsaure Natron aus Natron 19,8, Tantalsäure 80,2; in dem krystallisirten Salze fand Hermann 5 Aeq. Wasser. (Das Aequivalent des früheren Niobiums berechnete Hermann aus der Analyse des Chlorids zu 1251,53.)

Von den Verbindungen der drei Metalle mag noch das oben erwähnte Tantalfluorid betrachtet werden.

Tantalfluorid. Tantalsuperfluorid. Durch Auflösen von wasserhaltiger Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure entsteht das proportionale Fluorid. Die Auflösung ist farblos und giebt, bei 30° C. abgedampft, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, also eine Tantalfluorwasserstoffsäure, analog der Bor- und Kiesel-Fluorwasserstoffsäure zu sein scheinen. Diese Krystalle und die durch Eindampfen erhaltene trockne Masse hinterlassen beim Erhitzen Fluortantal, welches selbst durch Glühen nicht zersetzt wird, aber in einer Atmosphäre von Ammoniakgas allmälig alles Fluor abgiebt. Durch dies Verhalten ist die Tantalsäure sehr von der Kieselsäure verschieden.

Vermischt man eine heisse Auflösung der Tantalfluorwasserstoffsäure mit Kali, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, so scheidet sich beim Erkalten Tantalfluorkalium in Krystallschuppen aus. Dasselbe ist wasserfrei, löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig und wird durch kochendes Wasser zerlegt. Es erträgt Weissglühhitze ohne zersetzt zu werden, und selbst beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali findet keine

Zerlegung Statt. Mit Schwefelsäurehydrat giebt es Fluorwasserstoffsäure. Man benutzt es zur Darstellung des Metalls.

Ilmenium. Im Jahre 1846 machte Hermann in Moskau bekannt, dass in dem sibirischen Yttrotantalit nicht, wie man bislang geglaubt, Tantalsäure enthalten sei, sondern dass darin die Säure eines neuen Metalls, welches er Ilmenium (vom Ilmengebirge bei Miask) nannte, vorkomme. Der Name des Minerals wurde deshalb von ihm in Yttroilmenit umgewandelt. Er fand das specif. Gewicht desselben zu 5,4 bis 5,45, und erhielt daraus bei zwei, zu verschiedenen Zeiten angestellten Untersuchungen:

Ilmensäure	57,81	61,33
Titansäure	5,40	1,50
Ceroxydul, Lanthanoxyd	2,27	Spuren
Yttererde	18,30	19,74
Uranoxyd	1,87	5,64
Eisenoxydul	13,60	8,06
Manganoxydul	0,73	1,00
Kalk	0,51	2,08
	100,00	99,35.

Die Ilmensäure gleicht, nach Hermann, der Tantalsäure und Niobsäure. Ihr specif. Gewicht ist 4,1 bis 4,35. Sie wird beim Glühen goldgelb, beim Erkalten wieder weiss. Sie treibt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron 27 bis 29 Procent Kohlensäure aus. Ihr Aequivalent ist 786,6. Aus einer Lösung von ilmensaurem Natron wird die Säure durch überschüssige Salzsäure noch vollständiger niedergeschlagen als die Niobsäure. Zink in eine mit Wasser verdünnte Auflösung von Chlorilmenium in Salzsäure gebracht, färbt dieselbe sogleich braun. Die Niederschläge, welche Galläpfeltinctur in den mit Salzsäure versetzten Lösungen des ilmensauren Natrons hervorbringt, sind braun, und dieselbe Farbe besitzen die durch Kaliumeisencyanür entstehenden Niederschläge. In einem Strome Wasserstoffgas wird die Ilmensäure sogleich blaugrün. Vor dem Löthrohre giebt die Ilmensäure mit Borax und Phosphorsalz sowohl in der äusseren als inneren Flamme farblose Gläser (Journal für praktische Chemie, Bd. 38, Seite 109 und Bd. 40, Seite 457).

H. Rose hat nun dargethan (Pogg. Annal., Bd. 71, Seite 157, und Bd. 73, Seite 449), dass der Yttroilmenit Hermann's identisch ist mit dem von G. Rose Uranotantal genannten Minerale, und dass die Metallsäure, welche daraus resultirt, keineswegs eine eigenthümliche Säure, sondern wolframsäurehaltige Niobsäure ist. Man könnte das Mineral daher Uranoniobit nennen, aber Rose zieht vor, dasselbe Samarskit zu nennen, nach Samarski, dem Vorgesetzten der russischen Bergbehörde. v. Peretz fand in dem Minerale:

Metallische Säure	55,91
Magnesia	0,75
Kalkerde mit Manganoxydul . .	1,88
Eisenoxydul	15,94
Uranoxyd	16,77
Yttererde	8,36
	99,61,

was sehr abweicht von dem Resultate der Untersuchung Hermann's.

Die metallische Säure mit Kohle gemengt, in einem Strome Chlorgas behandelt, lieferte neben weissem und etwas gelbem Niobchlorid ziemlich bedeutende Mengen von rothem Wolframchlorid, das wegen seiner Flüchtigkeit leicht zu entfernen war. Das weisse Niobchlorid und die davon erhaltene Säure hatten alle Eigenschaften des aus den Columbiten dargestellten weissen Chlorids und der daraus bereiteten Säure, und namentlich war das specif. Gewicht jener Säure dem dieser Säure völlig gleich. Die „Niobsäure aus dem Uranotantal, die angebliche Ilmensäure, giebt auch mit Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme ein ebenso rein blaues Glas wie die aus dem Columbite erhaltenen Säuren, wenn man nur das Glas übersättigt. Da H. Rose es ausspricht, er sei fest überzeugt, Hermann müsse bei sorgfältiger Prüfung erkennen, dass die Ilmensäure nur eine gemengte Säure sei, so kann die Angelegenheit als erledigt betrachtet werden. Die oben angezogenen Abhandlungen von H. Rose enthalten die Stütze für seine Ueberzeugungen.

Später hat Hermann zu beweisen gesucht, dass sein Yttroilmenit nicht gleich sei mit dem Uranotantal oder Samarskit, dass beide Mineralien auf verschiedenen Gruben vorkämen (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 42, Seite 129; Bd. 44, Seite 216.

Wolfram.

Zeichen: W. Syn.: Scheel. Aequivalent: 92 oder 1150; Schneider fand es durch Reduction der Wolframsäure zu Metall in einem Strome Wasserstoffgas, und durch Oxydation des Metalls zu Säure, im Mittel 1150,78 (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50, Seite 158 f.). v. Borch fand es auf gleiche Weise: 1148,85 (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 54, Seite 256). Berzelius hatte das Aequivalent 1183, wofür in seinem Lehrbuche durch Druckfehler die Zahl 1188 steht.

Scheele fand 1781, dass das schwedische Mineral: Tungstein (Schwerstein) eine eigenthümliche Säure enthalte, welche er deshalb Tungsteinsäure nannte, und von welcher Bergmann vermuthete, dass sie eine Metallsäure sei. Im Jahre 1785 erhielten die Gebrüder d'Elhuyart aus dem Minerale Wolfram dieselbe Säure, und sie stellten aus derselben das Metall dar, welchem sie den Namen Wolfram gaben. Einige Chemiker haben zu Ehren Scheele's für Wolfram den Namen Scheel angenommen, und von den Engländern wird dies Metall *Tungsten*, von den Franzosen *Tungstène* genannt.

Das Wolfram findet sich ziemlich sparsam in der Natur und nie gediegen. Die wichtigsten natürlich vorkommenden Wolframverbindungen sind die schon erwähnten Mineralien Tungstein und Wolfram.

Der Tungstein (Scheelit) ist wolframsaurer Kalk. Der Wolfram, das gewöhnliche Material für die Bereitung von Wolfram-Verbindungen, findet sich krystallisirt im Urgebirge in Böhmen (besonders Zinnwald), Sachsen, Anhalt, am Harz, auch in England, Frankreich und Nordamerika. Er hat eine dunkelgrauschwarze Farbe und Metallglanz, selbst Demantglanz, und besitzt das bedeutende specif. Gewicht 7,2 bis 7,5. Die Krystalle gehören dem 1- und 1axigen Systeme an, die Grundform ist ein rhombisches Prisma. Ueber die chemische Constitution desselben ist viel geschrieben worden. Er galt früher allgemein für eine Verbindung von wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul in wechselnden Verhältnissen, bis Graf Schaffgotsch durch seine Untersuchungen zu dem Resultate kam, dass in demselben Wolframoxyd, WoO_2, nicht Wolframsäure enthalten sei (Pogg. Ann., Bd. 52, Seite 475, auch Beringer in Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. 39, Seite 253). Margueritte schloss, aus von ihm angestellten Versuchen ebenfalls, dass in dem Wolfram nicht Wolframsäure, sondern das blaue Oxyd, W_2O_5, vorkomme (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 30, Seite 407). Ebelmen und Rammelsberg zeigten indess, dass, wenn man die bei den Analysen des Wolframs erhaltene Wolframsäure als solche in Rechnung bringe, sich kein solcher Ueberschuss herausstellt, wie ihn Schaffgotsch fand, und erklärten sich deshalb für die ältere Formel des Minerals. Die späteren Untersuchungen von Kerndt (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 42, Seite 81), von Schneider (ebend. Bd. 49, Seite 321, mit vollständigen historischen Angaben), und namentlich von Lehmann (ebend. Bd. 61, Seite 160) haben nun auch unwiderleglich dargethan, dass der Wolfram wolframsaures Eisenoxydul und Manganoxydul enthält. Die allgemeine Formel ist wohl: RO, WO_3, in welcher RO im Wesentlichen Eisenoxydul und Manganoxydul bedeuten, aber es kommen vorzugsweise zwei bestimmte Verhältnisse zwischen wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul vor, nämlich:

$$2\,(FeO, WO_3) + 3\,(MnO, WO_3), \text{ das ist: } \left.\begin{matrix} {}^2/_5\ FeO \\ {}^3/_5\ MnO \end{matrix}\right\}, WO_3$$

$$\text{und } 4\,(FeO, WO_3) + MnO, WO_3, \quad \text{ das ist: } \left.\begin{matrix} {}^4/_5\ FeO \\ {}^1/_5\ MnO \end{matrix}\right\}, WO_3.$$

Der erste, manganreichere Wolfram hat ein geringeres specif. Gewicht als der zweite, der eisenreichere (a. a. O.). Wegen der Gleichheit der Aequivalente des Mangans und Eisens ist der Gehalt an Wolframsäure in beiden Arten des Wolframs gleich; er beträgt 76,4 Procent.

Die Constitution des Wolframs ist von besonderem Interesse wegen der Isomorphie desselben mit den Columbiten. Wenn man die Metallsäure des letzteren Minerals, die Niobsäure, nach der Formel RO_2 zusammengesetzt hält, so wird die Isomorphie der beiden Minerale durch

die Annahme von Wolframoxyd, WO_2, in dem Wolfram sehr gut erklärt, sie bleibt aber unerklärt durch die Annahme von Wolframsäure, WO_3, es wäre denn, dass man die Formel der Niobsäure demgemäss selbst verändern wollte. Diese isomorphe Beziehung scheint nun vorzugsweise Kerndt (a. a. O. Seite 82) veranlasst zu haben, die Constitution der Wolframsäure umgekehrt auf die Weise in Einklang zu bringen mit der Constitution der Niobsäure, dass er die Formel der Wolframsäure aus WO_3 in WO_2 umändert. Aber die Formeln, welche er für den Wolfram gegeben, sind alle die, welche der Formel WO_3 entsprechen.

Die Verbindungen, welche zunächst aus den wolframhaltigen Mineralien gewonnen werden und welche man zur Darstellung der übrigen Wolframpräparate benutzt, sind die Wolframsäure und das Wolframoxyd (siehe unten).

Die Darstellung des Wolframmetalls hat keine Schwierigkeit, da die Wolframsäure in einer Glasröhre bei Rothglühhitze durch einen Strom Wasserstoffgas leicht reducirt wird. Das so erhaltene Metall ist ein dichtes dunkelgraues Pulver, welches nur durch die heftigste Hitze zu Kügelchen zusammenschmilzt, da das Wolfram noch strengflüssiger ist als das Mangan. Glänzender bekommt man das Metall, wenn man, anstatt Wolframsäure, zweifach wolframsaures Kali auf beschriebene Weise reducirt und den Rückstand mit Wasser behandelt, um das neutrale Salz zu entfernen. Auch durch heftiges Glühen der Wolframsäure mit Kohle lässt sich die Reduction bewerkstelligen.

Das geschmolzene Wolframmetall besitzt die Farbe und den Glanz des Eisens. Es ist nach Gold und Platin das dichteste Metall, indem sein specif. Gewicht 17 bis 17,6 beträgt. Es ist sehr hart und spröde. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft unverändert, wird es aber im fein zertheilten Zustande zum Rothglühen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Wolframsäure.

Verbindungen des Wolframs.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff gekannt, das Wolframoxyd: WO_2, und die Wolframsäure: WO_3. Ausserdem existirt die Verbindung: W_2O_5, das sogenannte blaue Oxyd, wahrscheinlich wolframsaures Wolframoxyd: WoO_2, WoO_3.

Wolframsäure (Scheelsäure, Tungsteinsäure). Formel: WO_3. — Aequivalent: 116 oder 1450. — In 100: Wolfram 79,32, Sauerstoff 20,68.

Für die Darstellung der Säure ist zunächst zu bemerken, dass dieselbe von Wasser und sauren Flüssigkeiten nicht oder doch nur wenig gelöst wird.

Aus dem Tungstein (Scheelit), dem natürlichen wolframsauren Kalk, erhält man die Wolframsäure, wenn man denselben, fein gepulvert, mit Salzsäure oder Salpetersäure in der Wärme digerirt. Es entsteht Chlorcalcium oder salpetersaurer Kalk, und die Wolframsäure wird als ein citrongelbes Pulver ausgeschieden.

Das häufiger angewandte Material zur Bereitung der Säure ist der Wolfram. Man kann damit auf verschiedene Weise operiren. Man behandelt denselben, höchst fein gepulvert, mit starker Salzsäure in der Wärme, giesst die entstehende Lösung von Chloreisen und Chlormangan von Zeit zu Zeit ab und ersetzt sie durch neue Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure beimengt, bis das braune Wolframpulver zum grössten Theil in das gelbe Pulver der Wolframsäure umgewandelt ist. Dies übergiesst man, nachdem es durch Decanthiren ausgesüsst ist, mit Ammoniakflüssigkeit, welche die Wolframsäure löst, das unzersetzte Mineral, Quarz etc., ungelöst lässt. Aus der Lösung des wolframsauren Ammoniaks scheidet sich beim Verdampfen ein saures Salz in schwer löslichen glänzenden Schuppen aus, das sehr rein ist und welches, wenn es unter Zutritt der Luft erhitzt wird, reine Wolframsäure in blassgelben Schuppen liefert (Gmelin).

Wird 1 Thl. gepulverter Wolfram mit 2 Thln. kohlensaurem Kali oder Natron, oder mit einem Gemenge von 2 Thln. kohlensaurem Alkali und 1 Thle. Salpeter anhaltend in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzen, und wird dann die Schmelze, nach dem Erkalten, mit heissem Wasser ausgezogen, so löst dies wolframsaures Alkali, und Oxyde von Eisen und Mangan bleiben ungelöst. Sollte die Lösung durch Mangansäuresalz grün gefärbt sein, was gewöhnlich der Fall, so beseitigt man diese Färbung durch Zusatz von etwas Weingeist, welcher die Mangansäure zu Oxyd desoxydirt. Aus der farblosen Lösung fällt Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich erst bei anhaltendem Kochen mit sehr überschüssiger Salzsäure in gelbe Wolframsäure umändert (siehe unten). Zweckmässiger scheint mir es zu sein, den weissen Niederschlag, nachdem er ausgewaschen, in Ammoniakflüssigkeit zu lösen und dann, wie oben gelehrt, weiter zu operiren.

Wittstein empfiehlt, die Auflösung des wolframsauren Alkalis mit einer Auflösung von Chlorcalcium zu vermischen, dann soviel Salzsäure hinzuzufügen, dass die Flüssigkeit stark sauer wird, den ausgeschiedenen wolframsauren Kalk sorgfältig auszusüssen und ihn hierauf mit stark überschüssiger Salzsäure zu kochen, bis er sich vollständig in gelbe Wolframsäure verwandelt hat, was aber, nach Schuberth, sicher nur dann gelingt, wenn man zuletzt mit etwas Salpetersäure erhitzt.

Neutralisirt man die Auflösung des wolframsauren Alkalis vorsichtig mit Salpetersäure und setzt man dann zu derselben eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so fällt wolframsaures Quecksilberoxydul nieder, das beim Glühen die reine Säure hinterlässt. Dieser Weg ist besonders für die Analyse des Wolframs zu empfehlen.

Das nach der Methode von Wöhler bereitete Wolframoxyd ändert sich beim Erhitzen an der Luft sehr leicht in Wolframsäure um (siehe unten).

Die auf dem einen oder anderen der angegebenen Wege erhaltene Wolframsäure ist gelb, dunkler oder heller, je nach der Bereitung. Beim Erhitzen wird sie dunkler gelb, in sehr hoher Temperatur grünlich. Eine grünliche Farbe erhält sie auch durch Einwirkung von Licht, wahrscheinlich, indem dann der organische Staub der Luft desoxydirend wirkt. Das specif. Gewicht der Säure ist 6,12 (d'Elhuyart), 7,14 (Karsten). Weder von Wasser noch von Säuren wird die Wolframsäure aufgelöst; Alkalien lösen sie, indem lösliche Alkalisalze entstehen. Im geglühten Zustande wird sie von Kalilauge und Natronlauge nur schwierig, von Ammoniakflüssigkeit nicht aufgenommen. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien giebt die geglühte Säure lösliche Alkalisalze. Beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali entsteht wolframsaures Kali, das in der Salzlösung unlöslich ist, aber nach dem Auswaschen von Wasser gelöst wird (H. Rose).

Der Phosphorsalzperle ertheilt die Wolframsäure in der inneren Flamme eine schön blaue Färbung, welche in der äusseren Flamme verschwindet. Durch eine geringe Menge Zinn lässt sich die blaue Farbe wieder hervorrufen. Enthält die Säure Eisen, so erscheint die Perle blutroth. Auf Kohle, mit wenig Soda behandelt, giebt die Säure metallisches Wolfram, das durch Abschlämmen der Kohle erhalten werden kann; mit viel Soda geschmolzen, bleibt nach dem Abschlämmen eine goldgelbe Verbindung von Wolframsäure, Wolframoxyd und Natron.

Wenn man zu der Auflösung der wolframsauren Alkalien Salzsäure, Schwefelsäure, überhaupt eine stärkere Säure hinzusetzt, so entstehen weisse Niederschläge, deren Natur noch nicht hinreichend erkannt ist. Die Niederschläge lösen sich in einem Ueberschusse der Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure) nicht auf (Unterschied von der Molybdänsäure, H. Rose); aber von einer grossen Menge Wasser werden sie in der Kälte gelöst. Die Mehrzahl der Chemiker hält diese Niederschläge für Verbindungen der Wolframsäure mit den zur Fällung angewandten Säuren. Es scheint in denselben aber, wenigstens wenn sie aus dem Kali- und Natron-Salze gefällt waren, Alkali nie zu fehlen. Nach Anthon fällen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure aus verdünnten Auflösungen von wolframsaurem Kali die Wolframsäure als weisses gelatinöses Hydrat, welches zu einer glänzenden hellen oder dunkeln Masse eintrocknet, aus concentrirter Lösung dagegen wasserfreie Wolframsäure. Dass die weissen Niederschläge durch Kochen oder Digeriren mit überschüssiger Salzsäure und Salpetersäure gelb werden, ist schon oben angeführt worden.

Wolframsäure-Salze. Die Wolframsäure bildet mit Alkalien in Wasser lösliche Salze; die Wolframsäure-Salze der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde sind, mit wenigen Ausnahmen, nicht allein

in Wasser, sondern auch in angesäuertem Wasser unlöslich, so dass dieselben leicht durch Wechselzersetzung bereitet werden können.

Durch Digestion mit Säuren werden die Salze unter Abscheidung der Wolframsäure zersetzt, zum Theil jedoch nur unvollständig (siehe oben). Ist die Base derselben unlöslich in kohlensauren Alkalien, so kann die vollständige Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bewerkstelligt werden.

In der Lösung der Alkali-Salze bringt salpetersaures Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag hervor, der einen Stich ins Gelbliche hat.

Galläpfelaufguss verändert die Lösung nicht; fügt man aber eine geringe Menge Säure hinzu, so entsteht ein dicker chocolatenbrauner Niederschlag. Ebenso verwandelt Galläpfelaufguss den weissen Niederschlag, der durch Säuren in der Lösung entstanden ist, in einen braunen.

Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf die Lösung. Schwefelammonium bringt ebenfalls keine Veränderung hervor; setzt man aber verdünnte Salzsäure zu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram. Die durch eine Säure gefällte Wolframsäure ist in Schwefelammonium löslich.

Giebt man zu der Lösung der Alkali-Salze Zinnchlorür, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure beim gelinden Erhitzen schön blau wird.

Uebersättigt man die Lösung eines Wolframsäure-Salzes mit einer Säure (nicht Salpetersäure), und stellt man in den dadurch entstandenen Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, oder in die Auflösung des Niederschlags, wenn sich derselbe in der Säure gelöst hat, eine Stange metallisches Zink, so erhält man eine schön blaue Färbung von wolframsaurem Wolframoxyd. In der Lösung des Niederschlags in Phosphorsäure entsteht die Färbung am schönsten (Rose's Handbuch).

Die Wolframsäure hat die Eigenthümlichkeit, Salze von oft auffallenden Verbindungsverhältnissen zu bilden, und die aus den verschiedenen Ammoniaksalzen oder verschiedenen Hydraten durch Erhitzen erhaltene Säure besitzt, nach Laurent, abweichende Eigenschaften. Dadurch ist dieser Chemiker veranlasst worden, verschiedene polymere Wolframsäuren anzunehmen, so die gewöhnliche Wolframsäure: WO_3; die Parawolframsäure: W_4O_{12}; die Metawolframsäure: W_3O_9; die Isowolframsäure: W_2O_6; die Polywolframsäure: W_6O_{18} (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 42, S. 116). Specielle Mittheilungen hat später Laurent nicht gemacht, und neuerlichst sind von Lotz viele der complicirten Formeln auf einfachere zurückgeführt worden (Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 91, Seite 49). Dass es aber verschiedene Modificationen der Säure giebt und namentlich eine lösliche Modification, scheint unzweifelhaft (siehe unten wolframsaures Ammon und vergl. Persoz, Pharm. Centralblatt 1852, Seite 146).

Die specielle Beschreibung der wichtigsten Wolframsäure-Salze folgt unten.

Wolframoxyd (braunes Wolframoxyd). Formel: WO_2. Man erhält Wolframoxyd durch Behandeln von Wolframsäure in einem Strome Wasserstoffgas bei schwacher Rothglühhitze. Es ist, so bereitet, ein braunes Pulver mit einem violetten Scheine, kann aber metallglänzend und krystallinisch gewonnen werden, wenn man krystallinische Wolframsäure anwendet.

Auf nassem Wege lässt sich die Wolframsäure dadurch zu Wolframoxyd desoxydiren, dass man sie mit verdünnter Salzsäure übergiesst und in diese Flüssigkeit Zink legt. Sie verwandelt sich so allmälig in kupferrothe, krystallinische Blättchen des Oxyds.

Das auf trocknem Wege bereitete Wolframoxyd hält sich an der Luft unverändert, das auf nassem Wege dargestellte oxydirt sich aber selbst unter der Flüssigkeit sehr leicht wieder zu Säure. Beim Glühen an der Luft verwandelt sich das Oxyd in Wolframsäure. Es wird von Säuren fast gar nicht angegriffen, nur Königswasser oxydirt es zu Wolframsäure (H. Rose).

Blaues Wolframoxyd. (Wolframsaures Wolframoxyd.) Formel: WO_2, WO_3 oder W_2O_5. — Wenn man wolframsaures Ammon in einer Retorte, überhaupt bei Ausschluss der Luft, erhitzt, so bleibt die Verbindung als blaues Pulver zurück, nach Malaguti etwas Wolframsäure enthaltend. Vollkommen rein soll man, nach Malaguti, das blaue Oxyd durch sehr mässiges Erhitzen der Wolframsäure in einem Strome Wasserstoff erhalten (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 8, Seite 180). Diese blaue Verbindung ist es auch, welche entsteht, wenn man Wolframsäure aus ihren Salzen durch Salzsäure, Phosphorsäure oder einige andere Säuren abscheidet und dann Zink in die Flüssigkeit bringt (siehe oben Seite 406).

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Es sind zwei Verbindungen des Wolframs mit Schwefel gekannt, das Sulfuret, WS_2, und das Sulfid: WS_3.

Wolframsulfuret: WS_2. — Man erhält das Sulfuret am bequemsten durch Erhitzen des Sulfids bis zum Glühen, bei Ausschluss der Luft. — Es entsteht auch, wenn man metallisches Wolfram mit Schwefel glüht oder 1 Thl. Wolframsäure mit 6 Thln. Zinnober erhitzt, oder endlich, wenn man über Wolframsäure, die in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt ist, Schwefelwasserstoffgas leitet. Es ist ein schwarzes oder blauschwarzes weiches Pulver, das beim Druck Metallglanz annimmt. (Berzelius, v. Borch, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 54, Seite 255.)

Wolframsulfid: WS_3. Aequivalent: 140 oder 1750. Zur Darstellung des Sulfids löst man Wolframsäure in einem Sulfhydrate, oder leitet man durch eine Auflösung von wolframsaurem Ammon Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, und fügt dann zu den Lösungen Salzsäure

in Ueberschuss hinzu. Es wird so als ein leberbrauner Niederschlag erhalten, der getrocknet schwarze Massen bildet, die aber beim Zerreiben ein braunes Pulver geben. Es ist etwas auflöslich in kaltem Wasser, so dass sich die Menge desselben beim Auswaschen beständig vermindert; kochendes Wasser löst es reichlich. Die Auflösung ist gelb oder bräunlichgelb; Salze, namentlich Salmiak und Säuren, scheiden es fast vollständig aus derselben wieder ab. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, giebt es erst etwas Wasser und Schwefelwasserstoff, dann Schwefel, und es bleibt Sulfuret zurück (siehe dies).

Das Wolframsulfid ist eine starke Sulfosäure, welche die löslichen Sulfhydrate und die kohlensauren Alkalien zerlegt. Es löst sich in den Auflösungen der Alkalischwefelmetalle und deren Sulfhydrate, indem auflösliche Sulfosalze (Sulfo-Wolframiate) entstehen, welche meistens nach der Formel: RS, WS_3 zusammengesetzt sind. Man erhält sie am bequemsten, wenn man die Auflösungen der wolframsauren Alkalien mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt (z. B. KaO, WO_3 und $4 HS$ geben KS, WS_3 und $4 HO$). Auch die ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen das Wolframsulfid, indem neben Sulfowolframiat gleichzeitig Wolframiat (Wolframsäure-Salz) entsteht.

Die Verbindungen des Wolframsulfids mit den Sulfureten der Erdalkalimetalle werden ebenfalls durch Behandeln der Wolframsäure-Salze mit Schwefelwasserstoff erhalten und sind auch in Wasser löslich, die Verbindungen mit den Metallsulfureten, welche meist unlöslich sind, lassen sich durch wechselseitige Zersetzung darstellen. Einige Sulfowolframiate können sehr gut krystallisirt erhalten werden. Das Kalium-Sulfowolframiat, KaS, WS_3, schiesst in gelben oder rothgelben Prismen an. Löst man 2 Thle. dieses Sulfosalzes und 1 Thl. Salpeter in Wasser, so erhält man aus der Lösung grosse prächtig rubinrothe Krystalle des Doppelsalzes: $KaS, WS_3 + KaO, NO_5$, welche bei anfangendem Schmelzen wie Schiesspulver verpuffen. Das Ammonium- und Natrium-Sulfowolframiat sind dem Kaliumsalze ähnlich.

Phosphorwolfram. Wenn man pulverförmiges metallisches Wolfram in einer Glasröhre in Phosphordampf zum Glühen erhitzt, so entsteht, ohne Feuererscheinung, ein unansehnliches dunkelgraues Phosphorwolfram, nach der Formel W_3P_2 zusammengesetzt, welche 18,7 Procent Phosphor fordert.

Wird geschmolzene, rohe, kalkhaltige Phosphorsäure als grobes Pulver mit Wolframsäure gemengt, in dem Verhältnisse von 9 : 7, und wird das Gemenge in einem Kohlentiegel wenigstens eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Nickel vollständig schmilzt, so resultirt eine zusammengesinterte Masse von Phosphorwolfram, welche hohl ist und in der Höhlung die schönsten Krystalle zeigt. Die Krystalle sind sehr dünne, oft zolllange sechsseitige Prismen, haben eine dunkle Stahlfarbe und sehr starken Metallglanz, und leiten die Elektricität vollkommen. Beim Glühen an der Luft verändern sie sich nicht, im Sauerstoffgasstrome

verbrennen sie mit starkem Glanze. Sie werden von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser, angegriffen, aber durch Schmelzen mit einem Gemenge aus kohlensaurem und salpetersaurem Natron oxydirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: W_4P, welche 92 Wolfram, 8 Phosphor verlangt (Wright, Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 79, Seite 244).

Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorwolfram. Es existiren wohl alle den drei Sauerstoffverbindungen des Wolframs entsprechenden Chlorverbindungen, nämlich das Chlorid, WCl_2, das Superchlorid, WCl_3, und die dem blauen Oxyde analoge Verbindung beider: WCl_2, WCl_3. Die Darstellung der einzelnen Chloride wird indess dadurch erschwert, dass meistens mehrere derselben zugleich auftreten, und dass das Superchlorid grosse Neigung hat, mit Wolframsäure ein Acichlorid zu bilden, das daher ebenfalls entsteht, wenn irgend die Möglichkeit dazu da ist.

Wenn man metallisches Wolfram oder Wolframsulfuret in einem Strome trocknen und luftfreien Chlorgases erhitzt, so tritt Wolframchlorid, WCl_2, als ein rothes, wolliges Sublimat auf. Dasselbe ist schmelzbar und verflüchtigt sich als rothgelber Dampf. Es wird durch Wasser und die Feuchtigkeit der Luft zersetzt, giebt bei der Zersetzung in Wasser Wolframoxyd, das sich sogleich in blaues Oxyd umändert (H. Rose). Nach v. Borch soll dabei Wolframsäure entstehen, was nicht wahrscheinlich.

Bei der Darstellung des Wolframchlorids aus Wolframmetall auf angegebene Weise bildet sich, nach v. Borch, zugleich eine braunrothe, weniger flüchtige Verbindung, von welcher das Chlorid durch wiederholtes Sublimiren in Chlorgas befreit werden muss. Diese braunrothe Verbindung ist das dem blauen Wolframoxyd entsprechende Chlorid: WCl_2, WCl_3 oder W_2Cl_5. In Chlorgas sublimirt, erscheint es als eine dunkelbraunrothe, spröde Masse von krystallinischem Bruche, die beim Erhitzen schmilzt, dann kocht und einen gelbrothen Dampf bildet. Bei langsamem Erkalten erhält man es in grossen, braunrothen, durchscheinenden und glänzenden prismatischen Krystallen. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich in Chlorid und Acichlorid. Bei Zutritt der Luft und in Wasser giebt es Chlorwasserstoff und blaues Oxyd, das nach und nach in Wolframsäure übergeht (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 54, Seite 259).

Leitet man über gelinde erhitztes Wolframoxyd., WO_2, trocknes Chlorgas, so verwandelt sich dasselbe in ein Sublimat von gelblichweissen Schuppen, welche der Formel WCl_3, 2 WO_3 entsprechen, also Wolframbiacisuperchlorid sind. Sie lassen sich, ohne zu schmelzen, sublimiren, geben aber beim raschen Erhitzen Chlorid und Chlor unter Zurücklassung von Wolframsäure. An der Luft und durch Wasser werden sie in Chlorwasserstoffsäure und Wolframsäure zersetzt.

Das Acichlorid entsteht immer auch, wenn bei der Darstellung des Chlorids die Luft nicht ausgeschlossen wird, oder wenn man über ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle Chlorgas leitet. Ist indess in letzterem Falle die Menge der Kohle beträchtlich und befindet sich vor dem Gemenge noch eine Schicht Kohle, so wird grösstentheils rothes Chlorid erhalten. Nach H. Rose soll bei der Behandlung des Gemenges von Wolframsäure und wenige Kohle in Chlorgas zugleich das der Wolframsäure proportionale Superchlorid als rothes Sublimat auftreten. Bonnet giebt an, auch ein Acibisuperchlorid, $2\,WCl_3, WO_3$, erhalten zu haben; v. Borch konnte dasselbe aber nicht bekommen.

Bromwolfram. v. Borch hat das Wolframbromid, WBr_2, das dem blauen Oxyde entsprechende Bromid, WBr_2, WBr_3, und das Biacisuperbromid, $WBr_3, 2\,WO_3$, dargestellt (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 54, Seite 256).

Wird Wolfram in einem Strome trocknen und luftfreien Bromdampfes erwärmt, so entzündet sich das Metall und es bildet sich ein schweres, tief gelbrothes Gas, welches sich zu einem undurchsichtigen schwarzen Beschlage in der Röhre condensirt. Dieser ist das Bromid: WBr_2. Es wird durch die Feuchtigkeit der Luft und Wasser äusserst rasch zersetzt. In einem Strome Kohlensäuregases umsublimirt, setzt es sich in der Röhre in Gestalt wolliger schwarzer Nadeln an, die leicht schmelzen und dann unter Kochen als gelbrothes Gas sich verflüchtigen.

Bei der Darstellung des Bromids tritt zugleich ein weniger flüchtiges Bromid auf, welches nach wiederholtem Umsublimiren schwarz, mit einem Stich ins Blaue oder Violette, erscheint, und dessen Dampf fast purpurroth, undurchsichtig ist. Der Dampf condensirt sich zu einer compacten krystallinischen Masse, aber es treten auch lange glänzende Prismen auf. Dies Bromid ist das dem blauen Oxyde entsprechende Bromid: WBr_2, WBr_3. Es giebt bei der Zersetzung durch Wasser blaues Oxyd und verwandelt sich auch durch die Feuchtigkeit der Luft in solches. An der Luft erhitzt, entsteht Acibromid.

Das Acibromid (Biacisuperbromid), $WBr_3, 2\,WO_3$, entsteht bei der Darstellung der vorigen Bromide, wenn dabei die Luft nicht ausgeschlossen ist, und wird auch erhalten, wenn man Bromdampf über blaues Wolframoxyd oder über ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle leitet. Es tritt meistens in gelben Schuppen oder Tafeln auf. Es ist weniger flüchtig als die Bromide, verwandelt sich natürlich in Wasser in Bromwasserstoffsäure und Wolframsäure. Zwei andere von Bonnet erwähnte Acibromide konnte v. Borch nicht erhalten (a. a. O.).

Jodwolfram. Durch Erhitzen von Wolfram in Joddampf konnte v. Borch kein Jodid erhalten, ebenso wenig gelang es auf andere Weise, eine Verbindung von Wolfram mit Jod darzustellen (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 54, S. 260).

Fluorwolfram. Die Auflösung von Wolframsäure in Fluorwasserstoffsäure kann als die Auflösung des Wolframsuperfluorids: WFl_3, be-

trachtet werden. Sie trocknet in gelinder Wärme zu einer gelblichen Masse ein, welche zuletzt grünlich wird und nach vollständigem Erstarren Glühhitze verträgt. Wasser zersetzt die Masse, es bilden sich Flusssäure und Wolframsäure (Wolframfluorwasserstoffsäure) und es bleibt fluorhaltige Wolframsäure (Acifluorid) als weisses Pulver zurück.

Verbindungen mit Stickstoff und Amid.

Bei Versuchen zur Darstellung von Stickstoffwolfram konnte Wöhler nur Verbindungen von Stickstoffwolfram mit Amidwolfram (Nitretamide) erhalten (Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 73, Seite 190).

Wenn man Wolframchlorid, $WoCl_2$, in einer Glasröhre der Einwirkung von trocknem Ammoniakgase, zuletzt unter Erhitzen, aussetzt, so entsteht, unter Verflüchtigung von Salmiak, ein schwarzes, gesintertes, halbmetallglänzendes Wolframnitretamid, welches wahrscheinlich der Formel $2\,WN, WH_2N$ entspricht. Es entwickelt beim Erhitzen an der Luft, noch lange vor dem Glühen Ammoniak, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Wolframsäure-Salz unter Entwickelung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Bei möglichstem Ausschluss von Luft stark geglüht, hinterlässt es Wolframmetall; bei weniger hoher Temperatur, oder besser, wenn es in Wasserstoff bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt wird, hinterbleibt das Nitretamid: W_2N, WH_2N, wird also 1 Aeq. Stickstoff als Ammoniak weggeführt. Aus diesem Grunde ist es schwierig, das erstere, schwarze Nitretamid rein zu erhalten, zumal da dies in auffallendem Grade die Eigenschaft besitzt, das Ammoniakgas bei höherer Temperatur in Wasserstoff und Stickstoff zu zerlegen.

Durch Erhitzen von Wolframsäure in Ammoniakgas erhielt Wöhler ein Wolframnitretamid: $3\,WN, W_2H_2N + 2\,WO_3$. Es ist indess sehr schwierig, dasselbe von constanter Zusammensetzung zu bekommen, da es in höherer Temperatur, sowohl durch Wasserstoffgas als auch für sich, Stickstoff und Wasserstoff verliert. Bei sehr hoher Temperatur entsteht nur Wolframmetall. Die Verbindung ist rein schwarz; hat man Afterkrystalle der Wolframsäure nach dem Ammonsalze (Seite 404) angewandt, so tritt sie in glänzenden schwarzen Schuppen auf. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung darauf. An der Luft verglimmt sie zu Wolframsäure.

Dieselbe oder eine ähnliche Verbindung wird erhalten, wenn man wolframsaures Kali mit einem Ueberschusse von Salmiak vermischt, mit einer Lage Chlorkalium bedeckt und im Platintiegel bei starker Glühhitze schmilzt. Sie bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser und Entfernung des unveränderten Kalisalzes durch verdünnte Kalilauge als kohlschwarzer schwerer Körper zurück, der früher von Wöhler für Wolframoxyd genommen wurde.

Salze der Wolframsäure.

Wolframsaures Kali. Wenn man Wolframsäure (besser Hydrat) in einer Auflösung von ätzendem oder kohlensaurem Kali auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft, oder wenn man 1 Thl. kohlensaures Kali in einem eisernen Tiegel schmilzt, nach und nach gepulverten Wolfram einträgt, so lange noch Aufbrausen erfolgt (ohngefähr 1 Thl.), dann das Erhitzen noch einige Zeit lang fortsetzt, hierauf die, nach dem Erkalten gepulverte Schmelze mit Wasser auskocht, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit wenig lauem Wasser aufnimmt, welches gewöhnlich etwas saures Salz zurücklässt, und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft, so schiessen sechsseitige farblose Prismen des neutralen Salzes an, der Formel: $KaO, WO_3 + 5 HO$ entsprechend. Das Salz schmeckt bitterlich herbe und reagirt stark alkalisch. Es ist hygroskopisch, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in dem gleichen Gewichte Wasser, zersetzt sich bei der Behandlung mit Wasser gern in das schwerer lösliche saure Salz und in ein leichter lösliches mit überschüssiger Base. Alkohol löst es nicht. Das entwässerte Salz: KaO, WO_3 schmilzt in der Nähe der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch (Anthon).

Trägt man in schmelzendes neutrales wolframsaures Kali 1 Aeq. Wolframsäure und kocht man die erkaltete und gepulverte Masse mit wenig Wasser aus, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein saures Salz aus. Man erhält dasselbe auch aus einer kochenden, mit Wolframsäure gesättigten Lösung des neutralen Salzes, oder wenn man zu einer Lösung des neutralen Salzes etwas von einer stärkeren Säure giebt. Es ist ein krystallinisches glänzendes Pulver, luftbeständig, reagirt sauer, löst sich in 100 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $8\frac{1}{2}$ Thln. kochendem Wasser, nicht in Alkohol. Beim Erhitzen giebt es erst Wasser, dann wird es gelb und schmilzt vor dem Glühen zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen bläulichen oder grünlichen Masse erstarrt (Anthon).

Man hielt das Salz früher, nach Anthon, für zweifach wolframsaures Kali: $KaO, 2 WO_3 + 2 HO$, aber wie Lotz gezeigt hat, stimmen die Resultate der Analyse Anthon's besser mit der Formel: $3 KaO, 7 WO_3 + 7 HO$, das ist: $2 (KaO, 2 WO_3) + KaO, 3 WO_3 + 7 HO$ überein, welche Formel der Formel des sauren Ammonsalzes entspricht (siehe dies; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 91. Seite 58). Laurent zählt es, wie alle analogen Salze, zu seinen Parawolframsäure-Salzen (Journ. für prakt. Chem. Bd. 42. Seite 121).

Margueritte giebt an, dass durch Auflösen von Wolframsäurehydrat in kochenden Lösungen von wolframsauren Alkalien, Abdampfen u. s. w. sehr verschiedene saure Salze dargestellt werden können. So erhielt er auf diesem Wege, unter anderen, ein fünffach wolfram-

saures Kali, $KaO, 5WO_3 + 6HO$. Bemerkenswerth ist, dass diese sauren Salze um so löslicher sind, je mehr sie Säure enthalten, dass aus ihren Lösungen die stärkeren Säuren erst nach längerer Zeit einen Theil der Wolframsäure fällen, dass die Fällung aber sofort stattfindet, wenn man vorher Alkali zusetzt, um sie in neutrale Salze zu verwandeln. Die verschiedenen Wasseratome werden darin verschieden stark zurückgehalten (Berzelius' Jahresbericht, 27. S. 153; siehe unten bei wolframsaurem Ammon. Vergleiche auch Persoz, Pharm. Centralblatt, 1852. Seite 146).

Wolframsaures Natron. Das neutrale Salz wird wie das Kalisalz gewonnen. Es krystallisirt aus der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen, welche rhombische Tafeln sind und der Formel: $NaO, WO_3 + 2HO$ entsprechen. Es reagirt alkalisch, schmeckt salzigbitter und löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, nicht in Alkohol. Beim Erhitzen wird es undurchsichtig und schmilzt vor dem Rothglühen.

Das saure Salz wird ebenfalls wie das Kalisalz dargestellt. Es krystallisirt in luftbeständigen Rhomboëdern, nach der Formel: $3NaO, 7WO_3 + 14HO$, das ist $2(NaO, 2WO_3) + NaO, 3WO_3 + 14HO$ zusammengesetzt (Lotz, siehe Kalisalz) und ist in 8 Thln. kaltem Wasser löslich. Es wurde früher für zweifach saures Salz mit 4 Aeq. Wasser gehalten. Das entwässerte Salz ist schmelzbar und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. — Margueritte giebt an, auch die Salze $NaO, 2WO_3 + 4^1/_2 HO$ und $NaO, 4WO_3 + 3HO$ erhalten zu haben (a. a. O.).

Wolframsaures Wolframoxyd-Natron. Wenn man das saure wolframsaure Natron, durch Auflösen von Wolframsäure in schmelzendem neutralem Salze dargestellt, in einem Strome trocknen Wasserstoffgases bei Rothglühhitze erhitzt, so wird es kupferroth, nach dem Erkalten goldgelb, und behandelt man dann die Masse mit Wasser, um das unzersetzte neutrale Salz zu entfernen, so bleiben goldgelbe Blättchen und Würfel zurück, welche die grösste Aehnlichkeit mit Gold haben. Sie sind wolframsaures Wolframoxyd-Natron: $NaO, WO_3 + WO_2, WO_3$ (Malaguti, Pharm. Centralblatt 1836. Seite 206) und von Wöhler entdeckt. Noch leichter erhält man die Verbindung, wenn man in schmelzendes saures wolframsaures Natron Stückchen Zinn bringt. Die Bildung der Würfel beginnt von der Oberfläche des Zinns aus und verbreitet sich durch die ganze Masse. Zum guten Gelingen der Operation ist es erforderlich, dass man nur eine, eben zum Schmelzen des Natronsalzes ausreichende Hitze anwendet und dass man den Process nur kurze Zeit dauern lässt. Man operirt am besten in einem Porzellantiegel über der Spirituslampe; schmilzt zuerst 3 Thle. kohlensaures Natron und 7 Thle. Wolframsäure zusammen, trägt in das schmelzende Salz noch so viel Wolframsäure, als sich löst, und fügt dann das Zinn in einzelnen Stückchen hinzu. Man kann auch das zerriebene Salz mit ohngefähr $^1/_{10}$ des Gewichtes Zinnfeilspähne mengen und das Gemenge erhitzen. Die auf

die eine oder andere Weise erhaltene, mit Krystallen erfüllte Masse, wird abwechselnd mit concentrirter Kalilauge und Salzsäure digerirt, zuletzt wäscht man die Krystalle mit Wasser ab (Wright, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 79 Seite 221).

Die interessanten Krystalle haben, wie schon gesagt, völligen Metallglanz. Ihr specif. Gewicht ist 6,617. Sie leiten die Elektricität vollkommen; berührt man sie unter verdünnter Schwefelsäuse mit Zink, so entwickeln sie Wasserstoffgas und in Kupferlösung verkupfern sie sich in Berührung mit Zink. Sie können bei Ausschluss der Luft geglüht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und sie werden weder von Salpetersäure, Schwefelsäure, Königswasser, noch von Alkalilösungen angegriffen. Bei Zutritt der Luft geglüht, laufen sie blau an, und Sauerstoffgas, Chlor und Schwefel zersetzen sie in höherer Temperatur. Auch Flusssäure löst sie auf. — Laurent hat die analoge Kaliverbindung in ausgezeichnet schönen violetten, im Sonnenlichte kupferglänzenden, dem sublimirten Indigo ähnlichen Nadeln erhalten.

Wolframsaures Ammon. Behandelt man Wolframsäure mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine Auflösung von neutralem Salze, wie daran zu erkennen, dass sie mit einem Kalksalze vermischt einen Niederschlag von neutralem wolframsauren Kalke giebt. Im festen Zustande ist das Salz noch nicht erhalten worden.

Lässt man die Lösung der Wolframsäure in Ammoniakflüssigkeit langsam verdunsten, so schiesst aus derselben ein saures Salz in glasglänzenden Krystallen an, welche gerade rhombische Prismen sind, mit vierflächiger Zuspitzung, aufgesetzt auf die Kanten der Prismen. Es wurde früher für das zweifach saure Salz: $AmO, 2\,WO_3 + 2\,HO$ genommen, ist aber nach Lotz: $3\,AmO, 7\,WO_3 + 6\,HO$, das ist eine Verbindung von 2 Aeq. zweifach saurem und 1 Aeq. dreifach saurem Salze: $2\,(AmO, 2\,WO_3) + AmO, 3\,WO_3 + 6\,HO$ (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 91. Seite 49 u. f.). Laurent zählt es zu seinen Parawolframsäure-Salzen (Journ. für prakt. Chem. Bd. 42. Seite 121, Bd. 48. Seite 232). Von kaltem Wasser bedarf das Salz ohngefähr 26 Thle., um gelöst zu werden, und selbst Ammoniakflüssigkeit löst es nicht sehr leicht wieder auf. Beim Erhitzen giebt es Ammoniak, Wasser und blaues Wolframoxyd, wenn die Luft ausgeschlossen ist, oder Wolframsäure, wenn die Luft Zutritt hat. Zersetzt man Krystalle durch Erhitzen an der Luft, so behält die entstehende Säure die Form der Krystalle (Afterkrystalle).

Wird die Auflösung der Wolframsäure in Ammoniakflüssigkeit nicht bei gewöhnlicher oder doch nur wenig erhöhter Temperatur, sondern in der Wärme verdampft, so entstehen kleine, glasglänzende Krystalle, welche nur halb so viel Wasser als die Krystalle des vorigen Salzes enthalten, welche nämlich der Formel: $3\,AmO, 7\,WO_3 + 3\,HO$, das ist $2\,(AmO, 2\,WO_3) + AmO, 3\,WO_3 + 3\,HO$, entsprechen. Von den 3 Aeq. Wasser entweichen 2 Aeq. bei 160°. Löst man die Krystalle in

Wasser und lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so schiessen daraus wieder Krystalle mit 6 Aeq. Wasser an (Lotz, a. a. O.).

Wenn man eine Auflösung des gewöhnlichen sauren Ammonsalzes anhaltend sieden lässt, so entsteht in derselben ein sehr leicht lösliches Ammonsalz, das nach dem Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz — wobei man das sich früher ausscheidende, noch unzersetzte gewöhnliche Salz vorher entfernt — in farblosen spitzen Quadratoctaëdern anschiesst, die an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Die Umwandlung des gewöhnlichen Salzes in dies leicht lösliche octaëdrische erfolgt rascher, wenn man seiner Lösung beim Sieden etwas Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt; aber die Trennung des salpetersauren Ammons und Chlorammoniums ist dann nicht leicht zu bewerkstelligen.

Margueritte, welcher dies lösliche Salz zuerst erhielt, gab ihm die Formel: $AmO, 3\,WO_3 + 5\,HO$; Laurent zählt es zu seinen Metawolframsäure-Salzen (Journ. für prakt. Chem. Bd. 42. Seite 124); nach Lotz ist es: $AmO, 4\,WO_3 + 7^1/_2\,HO$. Es entlässt bei 100° fast alles Wasser, nämlich 7 Aeq. Die Löslichkeit ist so gross, dass 1 Thl. des Salzes nur 0,84 Thle. Wasser von 1,5° C. bedarf, um gelöst zu werden. Eine bei 40° gesättigte Lösung wird beim Erkalten fast völlig fest. Von Alkohol wird das Salz aus der Lösung gefällt.

Schon der Umstand, dass das Salz, ohngeachtet sein Gehalt an Wolframsäure grösser ist als im gewöhnlichen sauren Salze, doch viel löslicher ist, als dies, spricht für das Vorkommen einer löslichen Modification der Wolframsäure in demselben, und dies wird durch das völlig abweichende Verhalten der beiden Salze bestätigt.

Die Lösung des gewöhnlichen sauren Salzes: $3\,AmO, 7\,WO_3$ giebt mit Salzsäure oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sogleich einen weissen Niederschlag, der beim Kochen gelb wird. — Die Lösung des leicht löslichen Salzes: $AmO, 4\,WO_3$ giebt mit beiden Säuren weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Trübung; erst bei anhaltendem Sieden setzt sich pulverige gelbe Wolframsäure ab. Fügt man aber vor dem Zusatz der Säure ein ätzendes oder kohlensaures Alkali zu der Lösung, so entsteht durch die Säure sogleich ein weisser, beim Sieden gelb werdender Niederschlag, ein Beweis, dass das Alkali eine Umänderung der Wolframsäure bewirkt hat.

Die Lösung des Salzes: $3\,AmO, 7\,WO_3$ giebt mit gelbem Blutlaugensalz und Salzsäure einen braunen Niederschlag. — Die Lösung des Salzes: $AmO, 4\,WO_3$ giebt unter denselben Umständen keinen Niederschlag. Ein solcher entsteht aber sogleich, wenn man die gemischte saure Flüssigkeit alkalisch und dann wieder sauer macht.

Die Lösung des Salzes: $3\,AmO, 7\,WO_3$ giebt mit Silberlösung einen weissen flockigen, in Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in Ammoniak, aus der Lösung setzt sich aber schnell ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich in heissem Wasser

löst, beim Erkalten wieder ausscheidet. — Die Lösung des Salzes: AmO, 4 WO_3 giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, wie es Laurent angiebt (Lotz). Auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber eine starke weisse Fällung, die sich in heissem Wasser auflöst und beim Erkalten als glänzendes Krystallpulver wieder ausscheidet. Das Ammoniak verwandelt nämlich das Salz in 3 AmO, 7 WO_3.

Die Lösung des Salzes: 3 AmO, 7 WO_3 giebt mit den Lösungen der Salze der alkalischen Erden, mit Ausnahme der Magnesia, der Erden und der Erzmetalloxyde Niederschläge. — Die Lösung des Salzes: AmO, 4 WO_3 giebt unter gleichen Verhältnissen keinen Niederschlag, ausgenommen mit den Bleioxyd- und den Quecksilberoxydul-Salzen (siehe diese). Auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber mit allen diesen Salzen eine Fällung, in Folge der Umwandlung des Salzes.

Die Verwandlung des Salzes: AmO, 4 WO_3 in das Salz: 3 AmO, 7 WO_3 durch Ammoniak hat Lotz durch einen directen Versuch nachgewiesen. Eine verdünnte Lösung des ersteren Salzes, mit Ammoniakflüssigkeit vermischt, gab, beim Verdunsten in gelinder Wärme, das letztere Salz. Ueber die verschiedenen Ammonsalze, welche Laurent noch erhalten haben will, siehe Journ. für prakt. Chem. Bd. 42. S. 116 u. f.

Wenn man concentrirte warme Lösungen von neutralem wolframsauren Natron und Chlorammonium, im Verhältniss von 1 Aeq. des ersteren zu etwas mehr als 1 Aeq. des letzteren vermischt, so schiesst beim Erkalten ein Doppelsalz in weissen, perlglänzenden Schuppen an, entsprechend der Formel: 2 (AmO, 2 WO_3) + NaO, 3 WO_3 + 3 HO. — Giesst man eine Lösung von 1 Aeq. wolframsaurem Natron in eine siedende Lösung von 2 Aeq. Chlorammonium, so scheiden sich, unter heftiger Entwickelung von Ammoniak, sogleich schuppige Krystalle aus, ebenfalls ein Doppelsalz, aber der Formel: 3 NaO, 7 WO_3 + 4 (3 AmO, 7 WO_3) + 14 HO entsprechend, also: (2 [NaO, 2 WO_3] + NaO, 3 WO_3) + 4 (2 [AmO, 2 WO_3] + AmO, 3 WO_3) + 14 HO (Lotz a. a. O. Seite 56). Früher glaubte man, es liesse sich durch Umsetzung aus wolframsaurem Natron und Salmiak das saure wolframsaure Ammon darstellen; aber schon Laurent zeigte, dass Doppelsalze resultiren (a. a. O. Seite 122).

Wolframsaures Lithion. Sowohl das neutrale Salz als auch das saure, beide sind löslich in Wasser und können in Krystallen erhalten werden, das saure, schwerer lösliche, leichter als das neutrale (Gmelin, Anthon).

Wolframsaure Magnesia. Die Lösungen der Magnesiasalze werden durch Lösungen der neutralen wolframsauren Alkalien nicht gefällt, ein Verhalten, das, nach Anthon, zur Scheidung der Magnesia von Kalk und Thonerde benutzt werden kann. — Kocht man Wasser mit kohlensaurer Magnesia und Wolframsäure, so entsteht Wolframsäure-Salz, das beim Verdunsten der Auflösung in glänzenden luftbeständigen Schuppen anschiesst. — Aus vermischten heissen concentrirten Lösungen

von schwefelsaurer Magnesia und saurem wolframsauren Ammon scheiden sich nach einiger Zeit kleine perlglänzende Krystalle aus, welche wolframsaures Magnesia-Ammon sind, der Formel: $2 (MgO, 2 WO_3) + AmO, 3 WO_3 + 10 HO$ entsprechend (Lotz).

Wolframsaurer Kalk. Das Mineral Tungstein oder Scheelit ist neutraler wolframsaurer Kalk: CaO, WO_3 (Seite 402). Durch wechselseitige Zersetzung löslicher Kalksalze und neutraler Wolframsäure-Salze wird das Salz als weisser Niederschlag erhalten, der in Wasser, selbst in etwas angesäuertem Wasser, unlöslich ist. Beim Digeriren mit starker Salzsäure oder Salpetersäure wird daraus die Wolframsäure abgeschieden.

Wolframsaurer Baryt und wolframsaurer Strontian. Die neutralen Salze sind unlöslich und werden durch wechselseitige Zersetzung als weisse Niederschläge erhalten, die wasserfrei sind. Auch die sauren Salze sind unlöslich oder doch sehr schwer löslich und werden auf gleiche Weise unter Anwendung von sauren wolframsauren Alkalien gewonnen. Lotz fand das saure Barytsalz nach der Formel: $3 BaO, 7 WO_3 + 8 HO$, das saure Strontiansalz nach der Formel: $3 SrO, 7 WO_3 + 4 HO$ zusammengesetzt.

Wolframsaure Thonerde. Beim Vermischen der Lösungen von neutralen wolframsauren Alkalien und von Alaun entsteht ein weisser flockiger Niederschlag von neutralem Salze, löslich in Alaun, Ammoniak und Säuren. — Das saure Salz, mittelst saurem wolframsaurem Ammon erhalten, tritt als käsiger Niederschlag auf, der zu harzähnlichen Klumpen sich vereinigt und nach dem Trocknen eine glasige Masse von muscheligem Bruch bildet (Lotz).

Wolframsaures Manganoxydul. Sowohl neutrale als saure wolframsaure Alkalien bringen in Manganoxydulsalz-Lösungen weisse oder gelblichweisse Niederschläge hervor.

Wolframsaures Eisenoxydul. Saures wolframsaures Ammon giebt, nach Rammelsberg, mit Eisenvitriol einen braunen Niederschlag, der durch Erhitzen bei Luftausschluss dunkler wird.

Wolframsaures Eisenoxyd. Saures wolframsaures Ammon fällt aus Eisenchloridlösung ein isabellfarbenes Pulver, das sich in Eisenchlorid in der Kälte, im wolframsauren Ammon beim Kochen löst. — Die im letzteren Falle entstehende lösliche Verbindung findet sich gewöhnlich in der Mutterlauge des wolframsauren Ammons von der Verarbeitung des Wolframs.

Wolframsaures Nickeloxydul. Die Lösung von saurem wolframsaurem Ammon bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul einen lichtgrünen Niederschlag hervor, der sich zu terpentinartigen elastischen Klumpen vereinigt (Lotz).

Wolframsaures Zinkoxyd-Ammon wird durch Wechselzersetzung aus schwefelsaurem Zinkoxyd und saurem wolframsaurem Am-

mon in kleinen schneeweissen Nadeln erhalten. Es entspricht der Formel: 2 (ZnO, 2 WO_3) + AmO, 3 WO_3 + 13 HO (Lotz).

Wolframsaures Cadmiumoxyd-Ammon wird wie die Zinkoxydverbindung als voluminöser weisser schleimiger Niederschlag erhalten. Die Analyse führte zu der Formel: 3·AmO, 7 WO_3 + 4 (3 CdO, 7 WO_3) + 35 HO (Lotz).

Wolframsaures Chromoxyd. Die Lösungen der neutralen wolframsauren Alkalien bringen in den Lösungen der Chromoxydsalze einen hellgrünen Niederschlag hervor, leicht löslich in Säuren. Er wird beim Glühen gelblich grau und entspricht der Formel: Cr_2O_3, 3 WO_3 + 13 HO. — Saures wolframsaures Ammon erzeugt in den Lösungen von sublimirtem Chlorid einen pulverigen hellgraugrünen Niederschlag, der nach dem Glühen grünlich strohgelb wird. Die Formel für denselben ist: Cr_2O_3, 7 WO_3 + 9 HO (Lotz).

Wolframsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz kommt in der Natur vor, aber selten; es ist isomorph mit dem molybdänsauren Bleioxyd. Kerndt fand darin Wolframsäure 51,72, Bleioxyd 46,60, Kalkerde 1,40, Eisenoxydul und Manganoxydul 0,47 (Journ. für prakt. Chem. Bd. 42, Seite 113). Durch Wechselzersetzung wird es als weisser Niederschlag erhalten. — Das saure wolframsaure Ammon bringt in Lösungen der Bleisalze einen weissen flockigen, später pulverig werdenden Niederschlag hervor, der unlöslich ist in Wasser, wolframsaurem Ammon und salpetersaurem Bleioxyd, auch nicht auf Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst wird, sich aber in Aetznatron löst. Lotz fand dafür die Formel: 3 PbO, 7 WO_3 + 10 HO. — Die Lösung des leichtlöslichen sauren wolframsauren Ammons: AmO, 4 WO_3 (Seite 415) erzeugt in Bleisalzlösung ebenfalls einen weissen Niederschlag, und wendet man concentrirte heisse Lösungen an, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Magma von Krystallen. Die Krystalle lösen sich in vielem Wasser und die Lösung giebt bei freiwilliger Verdunstung lange, feine, seidenglänzende, in Salpetersäure leicht lösliche Nadeln, die wahrscheinlich der Formel: PbO, 4 WO_3 + 6 HO entsprechen (Lotz, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 91, Seite 74).

Wolframsaures Zinnoxyd. Eine Lösung von saurem wolframsaurem Ammon bringt in einer Lösung von Ammoniumzinnchlorid eine flockige weisse Fällung hervor, löslich in Säuren (Lotz). Die Scheidung des Zinnoxyds von der Wolframsäure lässt sich, nach Dexter, auf folgende Weise bewerkstelligen. Man glüht das Gemenge oder die Verbindung in einem Porzellantiegel, in welchen man Wasserstoffgas leitet. Die geglühte Masse besteht aus metallischem Zinn und Wolframoxyd. Man kocht dieselbe mit Salzsäure, welche das Zinn löst, und fällt dies aus der Lösung als Schwefelzinn, das man durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Das Wolframoxyd wird durch Rösten in Wolframsäure verwandelt (Pogg. Annal. Bd. 92, S. 335).

Vanad.

Zeichen V. — Aequivalent: 68,55 oder 856,9 (von Schneider berechnet aus Berzelius Analysen; Berzelius hatte 855,8 (Pogg. Annal. Bd. 88, S. 317).

Das Vanad (*Vanadin*, *Vanadium*) so genannt nach Vanadis, einer scandinavischen Gottheit, wurde von Sefström im Jahre 1830 in dem aus den Taberger Erzen erhaltenen Eisen entdeckt (Pogg. Annal. Bd. 21, Seite 43) und nachher in grösserer Menge aus der Frischschlacke von diesem Eisen, in welche das Vanad eingeht, dargestellt.

Del Rio, welcher im Jahre 1801 das Bleierz von Zimapan in Mexico analysirte, machte bekannt, dass er in demselben ein neues Metall, welches er Erythronium nannte, gefunden habe, nahm dies aber, in Folge von Einwendungen, die Collet Descotils machte, später, mit diesem, für ein unreines Chrom. Nach Entdeckung des Vanads durch Sefström wies Wöhler zuerst in diesem Bleierze das Vanad nach, und Johnston fand später dies Erz (vanadsaures Bleioxyd, Vanadinbleierz) zu Wanlockhead in Schottland.

Wöhler hat dargethan, dass dem Uranpecherze bisweilen ein Vanad enthaltendes Erz beigemengt ist (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 41, S. 345). Kersten wies das Vanad in der Mansfelder Kupferschlacke nach, Schubin fand es in den Permischen Erzen und Hüttenproducten (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 90), Bodemann in den Bohnerzen von Steinlade und Haverlah (Pogg. Annalen, Bd. 55, S. 633 *), und in meinem Laboratorium ist es in verschiedenen körnigen Thoneisensteinen, namentlich in dem von der Grube Eschwege bei Gebhardshagen an den Lichtenbergen im Herzogthume Braunschweig aufgefunden worden. Das Vanadin, wenn es auch nirgends in grosser Masse angehäuft vorkommt, scheint daher sehr verbreitet zu sein und namentlich die Eisenerze zu begleiten. Es geht aus diesen in das Eisen und in die Frischschlacke ein.

Was über das Vanad und seine Verbindungen bekannt ist, verdanken wir fast ausschliesslich Berzelius, welcher das nöthige Material von Sefström erhielt (Pogg. Annal. Bd. 22, Seite 1).

Der Weg, auf welchem Sefström und Berzelius aus den oben erwähnten Frischschlacken des Taberger Eisens eine Vanadverbindung erhielten, die zur Darstellung aller übrigen Verbindungen benutzt werden konnte, ist auch im Allgemeinen der Weg zur Auffindung und Abscheidung des Vanads aus anderen Schlacken und aus den Erzen. Da das

---

*) Dieses Bohnerz kann von der Altenau-Lerbacher Eisenhütten-Administration zu Zellerfeld am Harze bezogen werden. Die Kiste mit 25 Pfd. kostet 8 Ggr. (36 Kreuzer).

oben erwähnte Bohnerz bei uns das zugänglichste Material sein dürfte, so mag dessen Verarbeitung hier zunächst als Beispiel aufgeführt werden.

Man mengt, nach Wöhler, das feingepulverte Erz mit $^1/_3$ seines Gewichtes Salpeter und setzt das Gemenge in einem Tiegel eine Stunde lang schwacher Glühhitze aus. Nach dem Erkalten zerreibt man die Masse und kocht sie mit wenigem Wasser aus. Die abfiltrirte Lösung ist gelb und enthält vanadsaures, chromsaures (molybdänsaures), arsensaures, phosphorsaures, kieselsaures und salpetrigsaures Kali und Thonerde. Sie wird, unter starkem Umrühren, mit Salpetersäure so weit neutralisirt, dass sie noch schwach alkalisch bleibt und keine salpetrige Säure frei wird, welche die Vanadsäure und Chromsäure desoxydiren würden. Der Niederschlag von Thonerde und Kieselsäure, welcher sich abscheidet, wird durch Filtriren getrennt. Zu dem Filtrate giebt man eine Lösung von Chlorbarium, so lange noch ein Niederschlag entsteht, die Barytsalze der angeführten Säuren. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus und kocht ihn feucht mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte rothgelbe Säurelösung wird mit Ammoniak neutralisirt, durch Abdampfen concentrirt und dann wird ein Stück Salmiak in dieselbe gestellt, gross genug, um nicht vollständig gelöst zu werden. In dem Maasse als sich die Flüssigkeit mit Salmiak sättigt, scheidet sich vanadsaures Ammon als weisses oder gelbes Krystallmehl ab, das man nach vollständiger Abscheidung sammelt und mit gesättigter Salmiaklösung, zuletzt mit Weingeist auswäscht. Beim allmäligen Erhitzen unter vollem Luftzutritt hinterlässt es schwarzrothe Vanadsäure, welche zu einem rothen Liquidum schmilzt, das beim Erkalten sehr krystallinisch erstarrt (siehe Vanadsäure).

Zur Verarbeitung vanadhaltiger Frischschlacke empfiehlt Wöhler den folgenden Weg. Man mengt dieselbe, fein gepulvert, mit dem gleichen Gewichte Salpeter und ebenso viel kohlensaurem Kali (vielleicht reichen kleinere Mengen von Salpeter und kohlensaurem Kali aus) und glüht das Gemenge eine Stunde lang mässig. Die gepulverte Masse wird mit Wasser ausgekocht und die Lösung, welche die oben genannten Körper enthalten kann, filtrirt. Man neutralisirt dieselbe fast vollständig mit Salpetersäure und lässt durch Verdampfen und Erkalten die grösste Menge des Salpeters auskrystallisiren. Die Mutterlauge und das Abspühlwasser der Krystalle werden mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, feucht mit einem Gemische aus rauchender Salzsäure und Alkohol digerirt und damit bis nahe zum Sieden erhitzt, wodurch alles Blei als Chlorblei und die Kieselsäure abgeschieden, die Metallsäuren in grüne Chlorüre verwandelt und neben Phosphorsäure und Arsensäure aufgelöst werden. Man filtrirt, dampft die grüne Lösung zur Syrupsconsistenz ein, vermischt dieselbe mit einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Kalilauge und leitet Chlorgas hinein, bis sich die Metalloxyde wieder mit gelber Farbe

als Säure gelöst haben, wobei sich phosphorsaure Thonerde ausscheiden kann. Die Lösung wird darauf mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und aus derselben dann durch ein Stück Salmiak vanadsaures Ammon gefällt (siehe oben).

Das sehr seltene Vanadinbleierz kann auf folgende Weise verarbeitet werden. Man löst es in Salpetersäure, entfernt aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff das Blei, dampft die entstandene blaue Lösung von Vanadoxyd zur Trockne und erhitzt den Rückstand, wobei Vanadsäure bleibt. — Oder man macht die Salpetersäurelösung ammoniakalisch, giebt Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu, filtrirt die Lösung von dem entstandenen Schwefelblei ab und giebt zu derselben eine Säure, wodurch dunkelbraunes Schwefelvanad gefällt wird, das man an der Luft röstet und durch Zusammenschmelzen mit einer kleinen Menge Salpeter in vanadsaures Kali verwandelt, aus dem man vanadsaures Ammon darstellt (Wöhler).

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe vanadsaure Ammon und die rohe Vanadsäure können gereinigt werden. Das vanadsaure Ammon wird in heissem, etwas ammoniakalischem Wasser gelöst, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in reinen krystallinischen Körnern aus. Die Vanadsäure schmilzt man, trägt in dieselbe nach und nach Salpeter, in solcher Menge, dass eine erkaltete Probe der Schmelze nicht mehr roth erscheint, löst das entstandene vanadsaure Kali in Wasser und fällt aus der Lösung durch Salmiak vanadsaures Ammon. Nach Berzelius lässt sich ein Rückhalt von Kieselsäure in der Vanadsäure nur durch Behandeln mit Flusssäure entfernen (siehe Vanadsuperfluorid). Ueber das von Fritzsche empfohlene Reinigungsverfahren der Säure siehe Verbindungen der Vanadsäure mit Säuren Seite 428).

Das metallische Vanad kann aus der Vanadsäure durch Kalium abgeschieden werden. Man erhitzt gleiche Volumina geschmolzene Vanadsäure und Kalium in einem Porzellantiegel, dessen Deckel gut befestigt sein muss, wäscht aus dem Rückstande durch Wasser das Kali aus und erhält so das Vanad als schwarzes schimmerndes Pulver. Von vollkommen metallischem Ansehen wird es aber nach der bekannten, von Rose für das Titan zuerst empfohlenen Reductionsmethode gewonnen. Man bringt Vanadsuperchlorid (siehe dieses) in eine Kugelröhre, leitet trocknes Ammoniakgas darüber, so lange noch davon absorbirt wird, und erhitzt hierauf die Kugel mit der Spirituslampe, während unausgesetzt Ammoniakgas hindurchgeleitet wird. Unter Entweichen von Salmiak, welcher leicht aus der Röhre getrieben werden kann, erfolgt Reduction, und man findet, nach dem Zerbrechen der Kugel, das Vanad als fast silberweisse Masse, welche an der Glaswand spiegelglänzend ist.

Das Vanad ist spröde und wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und im Wasser nicht oxydirt. Bis zum Rothglühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu schwarzem Oxyd. Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure wirken nicht auf dasselbe, aber Salpetersäure und

Königswasser lösen es auf. Die Auflösung besitzt eine dunkelblaue Farbe. Kohlensaure Alkalien oxydiren dasselbe beim Schmelzen nicht, und weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen seiner Verbindungen wird es durch Zink reducirt.

Verbindungen des Vanads.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Vanads gekannt, nämlich ein Suboxyd, VO, ein Oxyd, VO_2, und eine Säure, VO_3. Ausser diesen erhielt aber Berzelius bei seinen Untersuchungen über das Vanad mehrere intermediäre Oxyde oder Verbindungen des Oxyds mit der Säure.

Vanadsuboxyd, VO. Aequivalent: 76,55 oder 956,9. In 100: Vanad 89,55, Sauerstoff 10,45. —

Geschmolzene Vanadsäure wird beim Glühen unter Wasserstoffgas, mit Beibehaltung ihrer Gestalt, in schwarzes, fast metallglänzendes Vanadsuboxyd umgeändert, welches auch in sehr heftiger Hitze keine weitere Desoxydation erleidet. — Schmilzt man Vanadsäure auf Kohle, so entsteht ebenfalls das Suboxyd.

Das Vanadsuboxyd ist dadurch ausgezeichnet, dass es die Elektricität leitet, wenn man es durch Druck zu einer cohärenten Masse vereinigt hat. An der Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, und um so rascher, je niedriger die Temperatur war, bei welcher man es durch Wasserstoffgas aus dem Vanad dargestellt hatte; Wasser nimmt dann eine Verbindung aus demselben auf, von welcher es grün gefärbt wird. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Suboxyd und verbrennt zu einer schwarzen Masse von Oxyd. Chlorgas verwandelt es in Chlorid und Säure (Berzelius).

Vanadoxyd (Vanadige Säure). Formel: VO_2. Aequivalent: 84,55 oder 1056,9. In 100: Vanad 81,06, Sauerstoff 18,94.

Man erhält das Vanadoxyd auf trocknem Wege dadurch, dass man 19 Thle. Vanadsuboxyd mit 23 Thln. Vanadsäure mengt und das Gemenge in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt (VO und VO_3 geben $2\ VO_2$).

Aus der blauen Auflösung eines Vanadoxydsalzes, welche man, um auch jede Spur von Vanadsäure zu Oxyd zu desoxydiren, mit Weingeist oder Zucker oder mit Schwefelwasserstoffgas behandelt hat, schlägt kohlensaures Kali oder Natron grauweisses Vanadoxydhydrat nieder, welches bei Ausschluss der Luft filtrirt und getrocknet werden muss, da es sich an der Luft sehr leicht oxydirt. Durch Erhitzen dieses Hydrats, bei Ausschluss der Luft, erhält man Oxyd.

Das Vanadoxyd ist schwarz und nicht schmelzbar; das Hydrat ist

grauweiss. Von Wasser wird es nicht aufgelöst; bleibt es aber längere Zeit mit dem Wasser in Berührung, so erhält dies eine grüne Färbung in Folge höherer Oxydation des Oxyds. Das Oxyd verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Das erhitzte Vanadoxyd wird nur schwierig von Säuren aufgenommen, das Oxydhydrat wird leicht aufgelöst. Die Auflösung der so entstandenen Vanadoxydsalze ist blau, dieselbe Farbe besitzen die wasserhaltigen Salze selbst, die wasserfreien Salze aber sind gewöhnlich braun, zuweilen auch grün. Der Geschmack der Salze ist süsslich zusammenziehend, dem Geschmacke der Eisenoxydulsalze ähnlich. Die Lösungen verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Kali und kohlensaures Kali (oder Natron) bringen darin einen grauweissen Niederschlag von Hydrat hervor (siehe oben), der sich im Uebermaass des Fällungsmittels auflöst. Diese Auflösung hat eine braune Farbe und auf Zusatz eines noch grösseren Uebermaasses der Alkalien entsteht darin ein brauner Niederschlag (vanadigsaures Kali), welcher sich im Wasser mit brauner Farbe löst, in alkalischem Wasser aber schwer löslich ist (Berzelius, H. Rose).

Zweifach kohlensaure Alkalien fällen ebenfalls grauweisses Hydrat, das sich im Uebermaass derselben zu einer blassblauen Flüssigkeit auflöst.

Ammoniakflüssigkeit bewirkt einen braunen Niederschlag, welcher in Wasser, nicht aber in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist farblos.

Blutlaugensalz erzeugt einen gelben Niederschlag, der an der Luft grün wird.

Schwefelwasserstoff fällt die Auflösungen nicht; Schwefelammonium bringt darin einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanad hervor, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer tief purpurfarbenen Auflösung auflöst.

Galläpfelaufguss ertheilt den Lösungen eine so tief dunkelblaue Farbe, dass die Flüssigkeit wie Tinte erscheint. Mit der Zeit setzt sich aus dieser Flüssigkeit ein schwarzer Niederschlag ab (Berzelius, H. Rose).

Das schwefelsaure Vanadoxyd kann in wasserhaltigen Krystallen, welche noch tiefer blau als Kupfervitriol sind, erhalten werden. Sie haben die Formel: $VO_2, 2\,SO_3 + 4\,HO$. Zur Darstellung des Salzes löst man Vanadsäure oder Vanadoxyd, wie man sie durch Erhitzen des vanadsauren Ammons erhält, in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, setzt zu der Lösung, unter Erhitzen, etwas Oxalsäure, um die Vanadsäure zu Oxyd zu desoxydiren, oder leitet, zu demselben Zwecke, durch die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoffgas. Beim Verdampfen schiessen dann aus der Lösung schmutzig blaue Krystallkrusten an, welche wahrscheinlich ein saures Salz sind. Werden dieselben wiederholt mit Weingeist gewaschen, so zerfallen sie

in ein himmelblaues Krystallpulver von neutralem Salze, das über Schwefelsäure getrocknet wird. Von kaltem Wasser wird es in diesem Zustande nur sehr träge aufgenommen, von heissem Wasser leicht; an der Luft zerfliesst es allmälig, und diese Lösung liefert, wenn man sie wochenlang stehen lässt, die oben erwähnten Krystalle, welche gleiche Zusammensetzung haben mit dem blauen pulverförmigen Salze. Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Vanadoxyd löst Vanadoxydhydrat, indem ein lösliches basisches Salz entsteht (Berzelius).

Salpetersaures Vanadoxyd entsteht beim Auflösen von Vanad, von Suboxyd und von Oxyd in der Säure. Die blaue Lösung lässt sich kochen, ohne Farbenveränderung zu erleiden; bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, wird sie aber grün, und beim völligen Eintrocknen wird das Salz zersetzt; es bleibt Vanadsäure, welche etwas Salpetersäure zurückhält (Berzelius).

Phosphorsaures Vanadoxyd. Vanadoxyd löst sich in Phosphorsäure; die Lösung, unterhalb 50° C. verdampft, liefert kleine blaue Krystalle, die beim Erhitzen weisses wasserfreies Salz als eine weisse, aufgeblähte Masse hinterlassen, welche an der Luft wieder zu einem blauen Syrup zerfliesst.

Die Verbindungen des Vanadoxyds mit den stärkeren Basen sind als Vanadigsäure-Salze anzusehen. Giebt man zu einer heissen Auflösung von schwefelsaurem Vanadoxyd oder dem proportionalen Chlorüre, Kali im geringen Ueberschusse, und lässt man das Gemisch im verschlossenen Gefässe erkalten, so bildet sich eine Ablagerung von braunen glänzenden Krystallschuppen, von vanadigsaurem Kali, welche mit kalihaltigem Wasser, dann mit Weingeist abzuwaschen, dann zu pressen und im Vacuo zu trocknen sind. Wasser löst die Verbindung, die Lösung ändert sich an der Luft, indem sie sich entfärbt, in eine Lösung von vanadsaurem Kali; Kalilauge fällt die Verbindung aus der Lösung. — Vanadigsaures Ammon wird auf ähnliche Weise als braunes Krystallpulver erhalten und verhält sich ähnlich. — Durch wechselseitige Zersetzung der Auflösungen von vanadigsaurem Kali oder Ammon mit anderen Salzen lassen sich die unlöslichen Vanadigsäure-Salze darstellen.

Vanadsäure. Formel: VO_3. Aequivalent: 92,55 oder 1156,9. — In 100: Vanad 74,04, Sauerstoff 25,96.

Wie schon oben Seite 420 mitgetheilt worden ist, stellt man sich aus den Substanzen, welche Vanad enthalten, zunächst reines vanadsaures Ammon dar, und aus diesem bereitet man sich die Vanadsäure durch Erhitzen in einem offenen Platintiegel. Das Salz wird anfangs schwarz (von Oxyd), die schwarze Farbe zieht sich, in dem Maasse, als die Bildung der Vanadsäure durch Absorption von Sauerstoff vorschreitet, ins Braune, und wenn die Umänderung in Vanadsäure vollständig erfolgt ist, wird die Farbe rothbraun und nach dem Erkalten rostgelb. Je feiner das Ammonsalz pulverisirt war, oder je feiner man die Säure zerreibt,

desto blasser ist die Farbe derselben. In sehr fein zerriebenem Zustande gleicht sie dem durch Rosten des Eisens unter Wasser entstandenen Eisenoxydhydrat. Bei Glühhitze schmilzt sie, ohne Veränderung zu erleiden, wenn brennbare Körper vollständig abgehalten werden; beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Säure zu einer Masse von gelblich rother Farbe, welche aus einer Verwebung einzelner Krystallnadeln besteht und in deren Höhlungen bisweilen ausgebildete Krystalle vorkommen. Im Moment des Erstarrens erglüht die Säure, in Folge des Freiwerdens der gebundenen Wärme. Enthält die Säure Oxyd, wie es der Fall ist, wenn das Erhitzen des vanadsauren Ammons nicht lange genug fortgesetzt worden war, so erstarrt sie nach dem Schmelzen zu einer schwärzlichen, nicht krystallinischen Masse, und ist die Menge des Oxyds so gering, dass dadurch die Krystallisation nicht verhindert wird, so zieht sich ihre Farbe doch ins Violette.

Wenn man die heisse und ziemlich concentrirte Lösung eines zweifach vanadsauren Alkalis allmälig mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich, nach Fritzsche, ein braunrother, voluminöser, flockiger Niederschlag ab und in der Flüssigkeit bleibt nur wenig Vanadsäure zurück. Der Niederschlag, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, stellt ein leichtes braunrothes Pulver dar, in der Wärme getrocknet, sintert er zu festen Stücken mit muscheligem Bruche zusammen. Es ist, nach Fritzsche, wahrscheinlich Vanadsäurehydrat, entsprechend der Formel: HO, VO_3, und giebt beim Erhitzen reine Vanadsäure (Journ. für prakt. Chem. Bd. 53, Seite 93 und 98).

Die Vanadsäure röthet genässtes Lackmuspapier, aber das Wasser nimmt nur ohngefähr $^1/_{1000}$ seines Gewichtes davon auf. Die Lösung ist hellgelb. Im fein zerriebenen Zustande in Wasser geschüttet, vertheilt sich die Säure darin wie Thon, und die trübe Flüssigkeit klärt sich nur sehr langsam. Alkohol löst die Säure nicht, Weingeist löst eine geringe Menge, aber Säuren lösen sie reichlich auf.

Sowohl auf trocknem Wege als auch auf nassem Wege, und in diesem Falle besonders bei Gegenwart einer Säure, wird die Vanadsäure mit Leichtigkeit desoxydirt. So erfolgt Desoxydation durch viele organische Substanzen, namentlich durch Alkohol, Zucker, Weinsäure, Oxalsäure, ferner durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und selbst durch salpetrige Säure, indem sich diese in Salpetersäure verwandelt.

Salzsäure löst die Vanadsäure zu einer rothgelben Auflösung auf, nach und nach aber wird, durch Desoxydation, Chlor in der Flüssigkeit frei, und die Lösung erhält eine grüne Farbe.

Schwefelammonium fällt aus sauren Auflösungen der Vanadsäure einen braunen Niederschlag, das der Säure proportionale Sulfid, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer rothbraunen Flüssigkeit auflöst. — Galläpfelaufguss fällt die Lösung nach einiger Zeit schwarz, in Folge von Desoxydation (Seite 433).

Mit Phosphorsalz oder Borax vor dem Löthrohr behandelt, giebt

die Vanadsäure in der Reductionsflamme eine grüne Perle, in der Oxydationsflamme aber eine gelbe Perle (Unterschied des Vanads von Chrom), Die Umänderung der grünen Farbe der Perle in die gelbe Farbe durch Oxydation gelingt am leichtesten mit Borax.

Mit den Basen bildet die Vanadsäure in verschiedenen Verhältnissen Salze, welche zum grössten Theil in Wasser leicht löslich sind. Sehr schwerlöslich sind das vanadsaure Bleioxyd und der vanadsaure Baryt; schwerlöslich sind auch die vanadsauren Alkalien, besonders in Wasser, welches freies Alkali oder welches Salze enthält, so ist z. B. das vanadsaure Ammon unlöslich in einer Auflösung von Salmiak (siehe oben).

Bemerkenswerth ist, dass die neutralen Vanadsäure - Salze bei gleicher Zusammensetzung, eine verschiedene Farbe zeigen können. Die denselben ursprünglich angehörende Farbe scheint die gelbe zu sein, aber einige derselben, so namentlich die Salze der alkalischen Erden, des Zinkoxyds, Cadmiumoxyds, Bleioxyds, werden durch Erwärmen, sowohl für sich, als unter Wasser oder in Auflösung, farblos. Auch durch langes Aufbewahren verlieren diese Salze die gelbe Farbe. Die Salze der Alkalien werden nur in der weissen Modification erhalten. Die sauren Vanadsäure - Salze sind meist gelbroth, daher wird die Auflösung eines neutralen Salzes auf Zusatz von Säuren gelbroth gefärbt. Hinsichtlich dieser Farbenveränderung gleicht die Vanadsäure der Chromsäure; aber desoxydirt man die Auflösung jener Säure, durch Erhitzen unter Zusatz von Alkohol u. s. w., so entsteht eine blaue Auflösung, während die Chromsäure unter gleichen Umständen eine grüne Auflösung giebt.

Vanadsaures Kali. Das neutrale Salz, KaO, VO_3, kann nicht krystallisirt erhalten werden, es trocknet zu einer weissen Masse ein, aus welcher Wasser das etwa überschüssige Kali aufnimmt, da das Salz in kälterem Wasser, namentlich in kalihaltigem, schwer löslich ist. — Giebt man zu der concentrirten Auflösung des neutralen Salzes Essigsäure, mehr, als zur Sättigung der Hälfte der darin enthaltenen Base erforderlich ist, und fügt man dann Alkohol hinzu, so scheidet sich zweifach saures Salz ab, das mit Alkohol ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es krystallisirt in breiten orangegelben Blättchen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in siedendem. Die Formel für dasselbe ist: $KaO, 2\,VO_3 + 3\,HO$. Durch Entfernung des Wassers wird es matt ziegelroth.

Vanadsaures Natron. Das neutrale Salz gleicht dem Kalisalze. Das zweifach saure Salz, welches wie das Kalisalz erhalten werden kann, ist löslicher als dies und krystallisirt leicht beim Verdunsten der Lösung in grossen prächtig orangerothen Krystallen, die in trockner Luft verwittern.

Vanadsaures Ammon. Das neutrale Salz: AmO, VO_3, wichtig, weil es das Mittel abgiebt, das Vanad aus seinen Verbindungen und aus

vanadhaltigen Substanzen zu scheiden (Seite 420), wird erhalten, indem man Stücke Salmiak in Lösungen des Kali- oder Natron-Salzes legt. Es scheidet sich in krystallinischen Körnern oder als weisses Pulver aus, und die Flüssigkeit hält nur wenig davon zurück, wenn sie mit Salmiak völlig gesättigt ist. Alkohol kann den Rest ausfällen. Man wäscht es anfangs mit Salmiaklösung, zuletzt mit Alkohol (a. a. O.). In kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit gelöst, giebt es beim Erkalten immer nur krystallinische Körner. Das Verhalten beim Erhitzen ist schon oben (Seite 424) angeführt. — Das zweifach saure Salz kann wie das Kalisalz erhalten werden und scheidet sich in orangerothen Krystallen aus.

Nach Berzelius bilden die Ammonsalze der Vanadsäure in Vermischung mit Galläpfelaufguss die vortrefflichste Schreibtinte. Sie Tinte giebt vollkommen schwarze Schriftzüge, welche von Säuren blau werden und auf welche Alkalien nicht wirken. Chlor zerstört zwar die schwarze Farbe, verlöscht jedoch die Schrift selbst nicht.

Vanadsaures Lithion. Das neutrale Salz ist sehr löslich in Wasser, krystallisirt in strahliger Masse. Das saure Salz bildet grosse, dem rothen chromsauren Kali ähnliche Krystalle.

Vanadsaurer Baryt. Das neutrale Salz, BaO, VO_3, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen eines Barytsalzes und eines neutralen vanadsauren Alkalis als gelber hydratischer Niederschlag aus, welcher bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erwärmen sogleich zusammenfällt und gelb wird. Von Wasser wird es etwas aufgelöst. — Das zweifach saure Salz entsteht auf gleiche Weise bei Anwendung zweifach vanadsauren Alkalis und kann durch Weingeist gefällt werden. Es ist ein aus Krystallschuppen bestehendes gelbes Pulver. Man muss es mit zweifach schwefelsaurem Kali schmelzen, um es vollständig zu zersetzen.

Vanadsaurer Strontian. Das neutrale Salz ist löslicher als das Barytsalz, das saure Salz gleicht dem Barytsalze.

Vanadsaurer Kalk. Das neutrale Salz ist noch löslicher als das Strontiansalz; das saure Salz, welches sehr löslich ist, schiesst beim Verdunsten in grossen orangerothen Krystallen an.

Vanadsaure Magnesia. Das neutrale Salz ist so löslich wie die Alkalisalze. Die Lösung giebt beim Eintrocknen eine strahlig krystallinische Masse; das zweifach saure Salz ist etwas weniger löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen Krystallblättchen aus.

Die Vanadsäure-Salze von Thonerde, Beryllerde, Yttererde und Thorerde sind gelbe Niederschläge, nicht völlig unlöslich in Wasser, das Zirconvanadsalz ist löslich.

Vanadsaures Manganoxydul. Aus einer gemischten Lösung von vanadsaurem Kali und Manganchlorür schlägt Alkohol das Salz als ockergelbes Pulver nieder, das von Wasser gelöst wird und aus dieser

Lösung in dunkelblauen Krystallen anschiesst. Das saure Salz tritt in rothen Krystallkörnern auf.

Vanadsaures Eisenoxydul. Das neutrale Salz ist ein graubrauner Niederschlag, das zweifach saure Salz ein grüner Niederschlag, der nach längerer Zeit graugrün krystallinisch wird. — Das neutrale und saure Eisenoxydsalz sind strohgelbe, in Wasser etwas lösliche Niederschläge.

Vanadsaures Kobaltoxydul. Das neutrale Salz ist ein röthlich gelber Niederschlag; das saure Salz ist löslich, durch Alkohol fällbar.

Vanadsaures Nickeloxydul. Wie das Manganoxydulsalz zu erhalten. Die Lösung giebt eine schmutzig gelbe krystallinische Masse.

Vanadsaures Zinkoxyd. Das neutrale Salz ist ein weisser, selbst in kochendem Wasser nicht löslicher Niederschlag, das saure Salz ist leicht löslich.

Die Cadmiumsalze gleichen den Zinksalzen, nur ist das neutrale weniger unlöslich.

Vanadsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz erhalten, dem es gleicht. Es ist in dem Maasse löslich in Wasser, dass sich das Waschwasser gelb färbt. Salpetersäure löst es; die Lösung lässt beim Kochen eine braune Masse fallen, welche ein Salz mit grossem Ueberschuss an Säure ist. — Das zweifach saure Salz fällt nieder, wenn man die Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und zweifach vanadsaurem Kali mischt. Es ist schön gelb. Schwefelsäure zersetzt es nicht vollständig. — Das Vanadinbleierz, Braunbleierz welches theils weisse, theils bräunliche krystallinische Massen darstellt, ist: $PbO, PbCl + 2(2PbO, VO_3)$.

Vanadsaures Kupferoxyd ist auflöslich; die Lösung besitzt eine gelbe Farbe, das saure Salz setzt sich allmälig als gelbe Krystallrinde ab.

Vanadsaures Zinnoxydul und Zinnoxyd sind auflösliche Salze.

Die Vanadsäure geht auch mit mehreren anderen Säuren Verbindungen ein. Löst man das oben Seite 425 erwähnte, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete, braune pulverige Hydrat der Vanadsäure bei 100° C. rasch in dem 20fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und verdampft man aus dieser Lösung dann in höherer Temperatur die Schwefelsäure, so scheidet sich ein sandiges hellorangefarbenes Pulver aus, eine Verbindung von Vanadsäure mit Schwefelsäure, muthmaasslich der Formel $HO, SO_3 + VO_3, SO_3$ entsprechend. Die Verbindung ist sehr zerfliesslich und hinterlässt beim Erhitzen sehr reine Vanadsäure, weshalb sie von Fritzsche zur Reindarstellung dieser empfohlen wird (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 93). — Berzelius giebt an, die Verbindung $VO_3, 3SO_3$ durch Auflösen von Vanadsäure in, mit der Hälfte Wasser verdünnter Schwefelsäure und Ver-

dampfen der überschüssigen Schwefelsäure bei möglichst niederer Temperatur in rothbraunen Krystallschuppen erhalten zu haben. Aus einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von vanadsaurem Kali schiessen, nach Berzelius, bei freiwilligem Verdunsten gelbe Körner von $KaO, SO_3 + VO_3, 3SO_3$ an.

Wird phosphorsaures Vanadoxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung verdampft, bis sie roth ist und von entweichender Salpetersäure raucht, so schiesst bei langsamem Erkalten phosphorsaure Vanadsäure als citrongelbe Krystallrinde an. Die Auflösung der Vanadsäure in Phosphorsäure liefert eine rothe zerfliessliche Masse.

Eine interessante Verbindung von Phosphorsäure, Kieselsäure und Vanadsäure entsteht, wenn man phosphorsaures, kieselsaures und vanadsaures Natron in Salpetersäure löst und die Lösung so weit verdampft, dass eine gelbe breiige Masse bleibt. Rührt man diese dann mit Wasser an, so scheidet sich die Verbindung in glänzenden, dem sauren stearinsauren Natron ähnlichen Schuppen aus. Sie ist in Wasser ziemlich löslich, die Lösung ist gelb und giebt die Verbindung wieder beim Abdampfen. Man erhält die Verbindung bei der Abscheidung des Vanads aus den Taberger Schlacken. Nach Berzelius entspricht sie der Formel: $2SiO_3, PO_5 + 2VO_3, PO_5 + 6HO$ (gefunden: 30 Phosphorsäure, 39 Vanadsäure, 19,5 Kieselsäure, 11,5 Wasser). Um sie zu zersetzen, behandelt man sie mit kohlensaurem Ammon, welches die Kieselsäure zurücklässt. — Kieselsäurehaltige Vanadsäure löst sich in Schwefelsäure und Salzsäure, und man muss dieselbe abwechselnd mit Flusssäure und Schwefelsäure behandeln, um die Kieselsäure zu entfernen.

Sogenannte intermediäre Oxyde des Vanads. Durch allmälige höhere Oxydation des Vanadoxyds an der Luft entstehen sogenannte intermediäre Oxyde des Vanads oder Verbindungen des Vanadoxyds mit Vanadsäure, welche mit Wasser grüne, purpurfarbene oder gelbe Lösungen geben. Auch durch Vermischen der Auflösungen von neutralen Vanadoxydsalzen mit einer Auflösung von neutralem oder zweifach vanadsaurem Kali werden analoge Verbindungen erhalten. Lässt man Vanadoxydhydrat 24 Stunden in einer nicht verschlossenen Flasche, so zieht dann Wasser zuerst eine grüne lösliche Verbindung, später eine purpurfarbene aus. — An der Luft getrocknetes Vanadoxyd giebt an Wasser die grüne Verbindung: $VO_2, 2VO_3$ ab, welche auch beim Vermischen der Auflösungen von Vanadoxydsalz und neutralem vanadsaurem Kali entsteht. Wenn die Lösung concentrirt ist, so scheidet sich ein grosser Theil der Verbindung als dunkles Pulver ab. Salmiak fällt sie ebenfalls aus der Lösung. Man kann sie auch durch Erhitzen von $10^1/_2$ Thln. Vanadoxyd und $23^1/_{10}$ Thln. Vanadsäure als grüne schmelzbare glasige Masse erhalten. Vermischt man die Lösung eines Vanadoxydsalzes mit der Lösung von zweifach vanadsaurem Kali, so bildet sich die grüne Verbindung: $VO_2, 4VO_3$, die sich mit gelblich grüner Farbe in

Wasser löst. — Alle vorhergenannten Verbindungen oxydiren sich an der Luft und werden endlich orangefarben, indem Verbindungen entstehen, welche noch reicher an Vanadsäure sind.

Verbindungen mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Vanads mit Schwefel gekannt, welche resp. dem Oxyde und der Säure entsprechen und welche beide Sulfosäuren sind. Auf directem Wege lässt sich keine der Verbindungen darstellen.

Vanadsulfid (vanadiges Sulfid, Berzelius), VS_2. In 100: Vanad 68, Schwefel 32.

Leitet man über glühendes Vanadoxyd Schwefelwasserstoffgas, so verwandelt es sich langsam in das Sulfid, welches eine schwarze Farbe besitzt und weder von Salzsäure und Schwefelsäure, noch von Alkalien in diesem Zustande aufgelöst wird. Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Vanadoxyd.

Wird die Auflösung eines Vanadoxydsalzes mit einem löslichen Sulfhydrat gemischt, so entsteht eine tief purpurfarbene Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von Säure ein brauner Niederschlag desselben Sulfids (als Hydrat) abgeschieden wird. Dieser Niederschlag lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aussüssen, und löst sich in Kalilauge, Schwefelkalium, Kaliumsulfhydrat u. s. w. auf. Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht darauf. — Die Lösungen der Sulfovanadite sind purpurfarben; die unlöslichen Sulfosalze lassen sich durch wechselseitige Zersetzung darstellen.

Vanadsupersulfid (Vanadsulfid, Berzelius), VS_3. In 100: Vanad 58,8, Schwefel 41,2.

Aus einer wässerigen Lösung der Vanadsäure fällt Schwefelwasserstoffgas nur ein Gemenge von Oxyd und Schwefel. Löst man aber Vanadsäure in einem alkalischen Sulfhydrate auf oder vermischt man die Auflösung eines vanadsauren Alkalis mit einem Sulfhydrate im Uebermaasse, und giebt man dann zu den entstehenden Lösungen eine Säure, so fällt ein brauner Niederschlag von Supersulfid, welcher sich aussüssen und trocknen lässt, ohne Veränderung zu erleiden.

Getrocknet ist das Supersulfid schwarz, es giebt aber ein braunes Pulver. Gegen Auflösungsmittel verhält es sich wie das Sulfid. Beim Erhitzen giebt es Schwefel aus und verwandelt sich in Sulfid. — Die Auflösungen der Sulfovanadate sind braun; das Kaliumsulfovanadat wird aus der Lösung durch Weingeist mit scharlachrother Farbe gefällt. Die unlöslichen Sulfovanadate lassen sich durch wechselseitige Zersetzung darstellen; das Bariumsalz ist als krystallinisches Pulver zu erhalten.

Verbindungen mit den Halogenen.

Vanadchlorid, VCl_2. Das dem Vanadoxyd proportionale Vanadchlorid erhält man in Auflösung, durch Behandeln von Vanadsäure mit Salzsäure in der Wärme. Die Bildung erfolgt allmälig unter Entwickelung von Chlor (VO_3 und 3 HCl geben VCl_2 und 3 HO und Cl), sie kann durch Zusatz von etwas Alkohol sehr beschleunigt werden. Die entstandene Auflösung ist schön blau. — Digerirt man Vanadoxyd mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine schwärzlich braune Auflösung desselben Chlorids, welche diese Farbe auch beim Verdünnen behält, aber beim Verdunsten in der Wärme allmälig blau wird. Auch concentrirte Schwefelsäure ändert die braune Farbe sogleich in die blaue um. Es scheinen hiernach zwei isomere Modificationen des Chlorids zu existiren. Im wasserfreien Zustande konnte das Vanadchlorid nicht erhalten werden; die genannten Auflösungen werden durch Eindampfen zersetzt.

Vanadsuperchlorid, VCl_3. Leitet man Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Vanadsuboxyd und Kohle, so entsteht das der Vanadsäure entsprechende Superchlorid, dessen Dämpfe sich zu einer Flüssigkeit verdichten, welche durch freies Chlor gelb gefärbt erscheint. Man entfernt das Chlor, indem man über die Flüssigkeit einen Strom getrockneter Luft leitet.

Das so erhaltene Superchlorid ist blassgelb, siedet noch nicht bei 100° C., verdunstet aber an der Luft, unter Bildung von röthlichgelben Nadeln, indem sich Vanadsäure in Gestalt eines äusserst zarten Staubes absetzt. Mit Wasser giebt es eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher allmälig Chlor entweicht, indem Chlorid sich bildet. Die Auflösung in Weingeist ist roth, wird aber sehr schnell grün und endlich blau, indem ebenfalls Chlorid entsteht. Die Benutzung des Vanadsuperchlorids zur Darstellung des Vanadmetalls ist oben Seite 421 erwähnt.

Vanadbromid, VBr_2. — Die Lösung von Vanadoxyd in Bromwasserstoffsäure ist blau und verhält sich wie die Chloridlösung.

Vanadjodid, VJ_2. — Die Lösung des Vanadoxyds in Jodwasserstoffsäure ist blau, sie färbt sich aber an der Luft schnell grün in Folge der Bildung von Vanadsäure.

Vanadfluorid, VFl_2. — Die blaue Lösung des Vanadoxyds in Fluorwasserstoffsäure liefert bei freiwilligem Verdunsten einen grünlichen Syrup und grünliche Krystalle, bei raschem Eintrocknen eine braune Masse. Mit den Fluorüren der Alkalien bildet dies Fluorid hellblaue, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Doppelsalze.

Vanadsuperfluorid, VFl_3. — Erwärmte Fluorwasserstoffsäure löst Vanadsäure leicht auf. Die farblose Lösung giebt, wenn sie unterhalb 40°C. verdunstet, eine weisse, in Wasser wieder vollkommen lösliche Masse, die beim Erhitzen roth wird und in höherer Temperatur Fluorwasserstoffsäure ausgiebt mit Zurücklassung von Vanadsäure.

Kiesel-Vanadsuperfluorid. Kieselfluorwasserstoffsäure löst die Vanadsäure mit rother Farbe auf. Die Lösung, im Wasserbade verdunstet, hinterlässt eine orangefarbene, nicht krystallinische Masse.

Vanad-Eisencyanür fällt als schön citrongelbe voluminöse Masse nieder, die von verdünnten Säuren nicht gelöst wird und sich beim Trocknen an der Luft schön grün färbt. Das Vanad-Eisencyanid ist gelblich grün.

Eisen-Vanadsupercyanid bildet einen schön grünen Niederschlag, welcher durch desoxydirende Substanzen leicht gelb wird.

Molybdän.

Zeichen: Mo. Aequivalent: 46 oder 575 (nach L. Svanberg und H. Struve, welche es aus der Analyse des Schwefelmolybdäns 575,83 fanden, Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 301; siehe auch Berlin, ebendaselbst, Bd. 49, S. 446).

Scheele stellte 1778 aus dem Wasserblei, einem Minerale, welches dem Graphit im Aeusseren sehr ähnlich ist, und welches man früher mit diesem verwechselt hatte, eine säuerliche Erde, die Wasserbleierde oder Wasserbleisäure dar. Gren und Bergmann vermutheten, dass die Säure eine Metallsäure sei; Hjelm gelang es, im Jahre 1782 das Metall daraus abzuscheiden. Das Metall erhielt den Namen Molybdän von μολυβδαινα, dem griechischen Namen für Graphit, den man aber auch für andere Mineralien von ähnlichem Aeusseren gebrauchte. (Das Historische über das Molybdän findet sich in der oben angeführten Abhandlung von Svanberg und Struve, S. 257.)

Das Molybdän gehört zu den in der Natur nicht häufig vorkommenden Elementen. Es findet sich nie gediegen. Die wichtigsten natürlichen Verbindungen sind: das vorhin erwähnte Mineral, Wasserblei oder Molybdänglanz, die Verbindung des Molybdäns mit Schwefel: MoS_2 und das Gelbbleierz, welches molybdänsaures Bleioxyd ist. Der Molybdänglanz besitzt eine rein bleigraue Farbe, vollkommenen Metallglanz, lässt sich weich und fettig, wie Graphit, anfühlen und färbt, wie dieser, sehr ab, giebt aber, auf Porzellan gestrichen, einen grünlichen Strich, nicht einen bleigrauen wie der Graphit. Er kommt meist derb und eingesprengt oder blätterig vor, theils eingewachsen in Granit, Gneis oder in Quarz, wie zu Altenberg in Sachsen, theils auf Lagern von Eisenerzen und Kupfererzen, so namentlich in Schweden und Norwegen. Das Gelbbleierz findet sich auf Lagern und Gängen im jüngeren Uebergangskalke, in Begleitung von Bleierzen und Zinkerzen, so namentlich zu Bleiberg in Kärnthen und bei Partenkirchen in Baiern.

Zur Verarbeitung des Molybdänglanzes und des Gelbbleierzes auf Molybdänsäure, welche den Ausgangspunkt abgiebt für die Darstellung

anderer Molybdänverbindungen, sind zahlreiche Anleitungen gegeben worden.

Der Molybdänglanz wird gepulvert in einem offenen, schräg liegenden Tiegel oder in einer Thonschale, unter fortwährendem Umrühren, bei Dunkelrothglühhitze so lange geröstet, als noch schweflige Säure entweicht. Er hinterlässt ein gelbes Pulver, welches rohe, unreine Molybdänsäure ist. Man behandelt dieselbe mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (was ungelöst bleibt wird von Neuem geröstet), verdampft die Lösung zur Krystallisation und erhitzt das erhaltene Ammonsalz sehr mässig, so dass nicht Schmelzung eintreten kann, wo dann Molybdänsäure zurückbleibt. — Wöhler empfiehlt, die Lösung der rohen Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelammonium zu versetzen, um das vorhandene Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen, das Filtrat einzudampfen, das rückständige Salz wieder in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu lösen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation zu bringen. — Svanberg und Struve vermischen die Lösung des Ammoniaksalzes mit überschüssigem kohlensaurem Kali, filtriren sie von der abgeschiedenen Thonerde, dampfen das Filtrat zur Trockne und glühen den Rückstand stark im Platintiegel. Bei Behandlung der Masse mit Wasser, bleiben dann Kupferoxyd und Thonerde ungelöst, während die Lösung, neben dem molybdänsauren und dem überschüssigen kohlensauren Kali, etwas schwefelsaures und phosphorsaures Kali enthält. Diese Lösung wird nun wieder zur Trockne gebracht, der Rückstand mit dem doppelten Gewichte Schwefel gemengt und im Glaskolben, im Sande, bis zum Wegbrennen des überschüssigen Schwefels mässig rothgeglüht. Den Rückstand laugt man durch Aufgiessen und Decanthiren so oft mit heissem Wasser aus, — zuletzt unter Zusatz von etwas koklensaurem Kali, — als sich dasselbe noch färbt und bis das Schwefelmolybdän rein schwarz geworden ist. Dies wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und kann nun geröstet oder mit Salpetersäure behandelt werden, um reine Molybdänsäure daraus zu gewinnen (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 264).

Das Gelbbleierz lässt sich, nach Delffs, durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Salpetersäure zerlegen. Man zieht zuerst aus dem grobgepulverten Erze durch verdünnte Salpetersäure beigemengte Kohlensäure-Salze und andere darin lösliche Einmengungen aus, und digerirt es dann, nachdem es ausgewaschen, getrocknet und fein gepulvert ist, mit Salpetersäure von 1,3 anhaltend bei Siedhitze. Aus der, zur Verjagung der freien Salpetersäure bei gelinder Wärme eingetrockneten Masse, löst man durch Behandlung mit heissem Wasser das salpetersaure Bleioxyd, wäscht das zurückbleibende Gemenge von roher Molybdänsäure und unzerlegtem Erze vollständig aus (geht die Flüssigkeit trübe durchs Filter, so lässt sich dies durch einige Tropfen Salpetersäure beseitigen) zieht dann die Molybdänsäure mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus und bringt die Lösung in Krystalle. Das bei der Behandlung

mit Ammoniakflüssigkeit zurückbleibende unzersetzte Erz wird von Neuem mit Salpetersäure digerirt u. s. w. (Pogg. Annalen, Bd. 85, S. 450, auch Elbers, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, S. 216).

Wittstein schmilzt das Gelbbleierz mit dem Sechsfachen Schwefelleber, wobei Schwefelblei und lösliches Sulfomolybdat entstehen, zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, fällt aus der Lösung des Sulfomolybdats, durch verdünnte Schwefelsäure, Schwefelmolybdän und röstet dies, oder behandelt es mit Salpetersalzsäure und dampft zur Trockne, um rohe Molybdänsäure zu erhalten.

Das Erz lässt sich auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen. Man schmilzt gleiche Theile des gepulverten Erzes und calcinirter Soda, innig gemengt, giesst die Masse aus, sobald sie völlig fliesst, pulvert sie und kocht sie mit Wasser, welches molybdänsaures Natron löst. Die Lösung versetzt man mit einem Ueberschuss von Salpetersäure und verdampft sie, wodurch Molybdänsäure als weisser Niederschlag sich ausscheidet (Christl, Elbers). — Um zu verhindern, dass der Tiegel beim Schmelzen des Gemenges von dem Bleioxyd durchbohrt werde, was leicht der Fall, empfiehlt Elbers, dem Gemenge ein Sechstel des Gewichts Eisenfeilspähne zuzusetzen, und nimmt man anstatt der calcinirten Soda verkohlten Weinstein, so wird alles Blei reducirt, ohne dass die Molybdänsäure eine Desoxydation erleidet (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, S. 218 u. f.).

Für den einfachsten und billigsten Weg zur Verarbeitung des Gelbbleierzes hält indess Elbers den folgenden: Man digerirt 1 Theil des fein gepulverten Erzes mit $1^1/_4$ Thl. concentrirter englischer Schwefelsäure in einer Porzellanschale im Sandbade bei gutem Feuer, so dass zuletzt Schwefelsäure abraucht. Man setzt die Digestion so lange fort, bis eine, mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe der Masse mit Wasser übergossen einen vollkommen weissen Rückstand hinterlässt, worin sich nicht mehr gelbe Körner von unzersetztem Erze befinden. Den entstandenen blauen Brei rührt man mit vielem Wasser an, damit das schwefelsaure Blei niederfalle, giesst die Lösung ab und wäscht das schwefelsaure Blei durch Aufgiessen und Abgiessen, was sehr leicht geschieht. Die decanthirte blaue Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Abdampfschale gebracht, Salpetersäure zugegeben bis zur Entfärbung und über freiem Feuer verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Die Molybdänsäure scheidet sich dabei als weisser voluminöser Niederschlag aus und man muss fortwährend rühren, um das Ansetzen desselben und, als Folge davon, das Stossen zu verhüten. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und wäscht aus, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Das Filtrat eingedampft, liefert noch mehr Molybdänsäure (a. a. O. S. 222).

Das metallische Molybdän lässt sich durch Glühen der Molybdänoxyde in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel darstellen, aber das reducirte Metall ist so äusserst strengflüssig, dass es selbst durch die hef-

tigste Hitze eines Gebläseofens nur in abgerundeten Körnern erhalten werden kann. Buchholz, welcher es in dieser letzten Gestalt erhielt, fand, dass es die Farbe des matten Silbers und ein specifisches Gewicht von 8,615 bis 8,636 besass. — Leitet man über eine Oxydationsstufe des Molybdäns getrocknetes Wasserstoffgas bei Weissglühhitze, so erfolgt ebenfalls Reduction zu Metall, aber dies tritt hierbei als ein aschgraues Pulver auf, welches gedrückt Metallglanz erhält. — Nach Clarke wird die Molybdänsäure in dem Knallgasgebläse zu silberweissem Metall reducirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich das Molybdän an der Luft unverändert; bis zu anfangendem Glühen erhitzt, oxydirt es sich zuerst zu braunem, dann zu blauem Oxyd (Buchholz); in höherer Temperatur entsteht, unter Erglimmen, Molybdänsäure, welche theilweis entweicht und sich krystallisirt an der Oberfläche absetzt.

Weder Salzsäure, noch Flusssäure, noch verdünnte Schwefelsäure wirken auf das Metall. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer braunen Masse; Königswasser löst es ebenfalls, und zwar sehr leicht. Salpetersäure oxydirt es entweder zu Oxyd, welches sich auflöst, oder, wenn sie im Ueberschusse vorhanden ist, zu Säure, welche sich ausscheidet. Kalilauge wirkt nicht auf das Metall, schmelzendes Kalihydrat oxydirt es schwierig unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Salpeter aber oxydirt es mit Heftigkeit.

Das Molybdän und seine Verbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre, in der inneren Flamme, eine schön grüne Färbung, welche in der äusseren Flamme schwächer und auf Zusatz von Zinn nicht braunroth wird (Unterschied von Kupfer). Die Boraxperle wird von denselben in der inneren Flamme braunroth gefärbt. Mit Soda auf Kohle behandelt, erhält man aus den Verbindungen metallisches Molybdän.

Verbindungen des Molybdäns.

Seinem chemischen Charakter nach ist das Molybdän dem Wolfram sehr nahe verwandt, und zwar so nahe, dass für jede Wolframverbindung meist eine analoge, sehr ähnliche und gewöhnlich auf gleiche Weise zu erhaltende Molybdänverbindung existirt. Es sind ausser Scheele und Hjelm vorzüglich Buchholz, Berzelius und neuerlichst Svanberg und Struve (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 301 und Bd. 61, S. 449), welche sich mit den Molybdänverbindungen beschäftigt haben.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind drei Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff dargestellt worden, nämlich das Oxydul: MoO; das Oxyd: MoO_2 und die

Molybdänsäure: MoO_3. Ausser dieser giebt es aber, wie beim Wolfram und Vanad, sogenannte intermediäre Oxyde, Verbindungen von Oxyd und Säure.

Molybdänoxydul. Formel: MoO. Aequivalent: 54 oder 675. In 100: Molybdän 85,2, Sauerstoff 14,8.

Zur Darstellung dieser Oxydationsstufe des Molybdäns wird auf folgende Weise operirt. Man versetzt die concentrirte Auflösung eines Molybdänsäure-Salzes mit Salzsäure, bis der dadurch entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist, und digerirt die Flüssigkeit mit reinem Zink. Sie wird dadurch zuerst blau, dann rothbraun und zuletzt schwarz, indem sich das Zink auf Kosten des Sauerstoffs der Molybdänsäure oxydirt und ein dem Molybdänoxydul proportionales Chlormolybdän und Chlorzink entstehen. Hierauf giebt man zu der schwarzen Auflösung Ammoniakflüssigkeit in einer Menge, welche zur ungefähren Ausfällung des Molybdänoxyduls, nicht aber zur Fällung des Zinkoxyds erforderlich ist, filtrirt, wäscht das Molybdänoxydulhydrat zuerst mehrere Mal mit ammoniakhaltigem Wasser, um anhängendes Zinkoxyd zu entfernen, dann mit kaltem Wasser, presst aus und trocknet es neben Schwefelsäure im luftleeren Raume.

Da das Zinkoxyd dem Molybdänoxydul sehr hartnäckig anhängt, so kann man auch, um das Zink auszuschliessen, die Desoxydation der Molybdänsäure — in der oben erwähnten angesäuerten Auflösung eines Molybdänsäure-Salzes — durch Kaliumamalgam, welches nur wenig Kalium enthält, bewerkstelligen, und hierauf die schwarze Auflösung mit Ammoniak fällen.

Das frisch gefällte Molybdänoxydulhydrat ist schwarz, färbt sich aber beim Auswaschen, durch höhere Oxydation bräunlich. Säuren lösen dasselbe nur schwierig auf, zu fast schwarzen Auflösungen, aus denen keine Krystalle erhalten werden können. Kali, Ammoniak und kohlensaures Kali fällen aus diesen Auflösungen braunschwarzes Oxydulhydrat, welches im Uebermaass der Fällungsmittel unlöslich ist. — Kohlensaures Ammon fällt ebenfalls Molybdänoxydulhydrat, löst dasselbe aber, im Uebermaasse zugesetzt, wieder auf. — Schwefelwasserstoffgas erzeugt nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der sich in Schwefelammonium auflöst.

Wird das Hydrat im luftleeren Raume geglüht, so fängt es an, nach dem Entweichen des Wassers, zu erglühen und hinterlässt pechschwarzes Oxydul, welches in Säuren nicht auflöslich ist. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Oxyd.

Molybdänoxyd. Formel: MoO_2. Aequivalent: 62 oder 775. In 100: Molybdän 74,23, Sauerstoff 25,77.

Durch Glühen von molybdänsaurem Ammon, im bedeckten Tiegel, erhielt Buchholz krystallinische, metallglänzende dunkelkupferfarbene Schuppen von Molybdänoxyd. Dem so bereiteten Oxyde ist aber gewöhnlich etwas Molybdänsäure beigemischt (durch Kali ausziehbar?), in-

dem ein Theil des Ammoniaks vor der Desoxydation entweicht. — Erhitzt man Molybdänsäure, oder molybdänsaures Ammon, in einem Strome Wasserstoffgas bei gelinder Glühhitze, so erfolgt Reduction zu Molybdänoxyd (H. Rose).

Das Molybdänoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches im Sonnenlichte purpurfarben und glänzend erscheint. Weder Salzsäure noch Flusssäure wirken darauf; concentrirte Schwefelsäure und Weinsteinauflösung nehmen ein wenig davon auf; Salpetersäure oxydirt es zu Molybdänsäure. Kalilauge übt keine Wirkung auf dasselbe aus.

Das Molybdänoxydhydrat wird durch Fällen einer Auflösung von Molybdänchlorid mittelst Ammoniakflüssigkeit dargestellt. Man kann sich hierzu des Molybdänchlorids bedienen, welches man durch Einwirkung von Chlorgas auf Molybdänmetall erhält (siehe unten), oder man kann eine Auflösung von Molybdänchlorid anwenden, welche man durch Einwirkung von Salzsäure und desoxydirenden Substanzen auf Molybdänsäure bereitet hat. Digerirt man z. B. eine concentrirte Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure, mit Molybdänmetall in Pulverform, oder übergiesst man Molybdänsäure mit Salzsäure und digerirt man mit Kupfer bei Ausschluss der Luft, bis alle Molybdänsäure aufgelöst ist (Liebig, Jahresbericht 1850, S. 309), so entstehen dunkelrothe Auflösungen, welche das dem Molybdänoxyd proportionale Molybdänchlorid enthalten und aus denen Ammoniak das Oxydhydrat ausfällt. Bei Anwendung von Kupfer zur Desoxydation der Molybdänsäure muss das Fällungsmittel im Ueberschusse angewandt werden, um das Kupferoxyd aufgelöst zu erhalten.

Das Molybdänoxydhydrat ist rostfarben und gleicht im Aeusseren ganz dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrate. Es ist, frisch gefällt, in Wasser etwas auflöslich, wird aber auf Zusatz von Salzen, namentlich von Salmiak, aus der wässerigen Auflösung wieder abgeschieden. Man muss es daher, bei seiner Bereitung, zuerst mit salmiakhaltigem Wasser, dann mit Weingeist aussüssen. Die gesättigte Auflösung ist roth, die verdünnte Auflösung gelb. Es röthet Lackmuspapier, besitzt aber weiter keine Eigenschaft einer Säure. Wird es im feuchten Zustande längere Zeit der Luft ausgesetzt, so findet Oxydation Statt, es wird blau an der Oberfläche, zerfliesst gleichsam. Uebergiesst man es dann mit Wasser, so nimmt dies zuerst auch die entstandene blaue Verbindung auf und man erhält eine grüne Auflösung. Das trockne Hydrat ist dunkelbraun oder schwarz und nicht mehr in Wasser auflöslich, nur die blau gewordenen Antheile werden davon aufgelöst. Beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft entlässt es das Wasser und es bleibt wasserfreies Oxyd zurück.

Die gewöhnlichen Säuren lösen das Molybdänoxydhydrat auf, damit Salze bildend, welche im wasserhaltigen Zustande meist purpurroth, im wasserfreien Zustande schwarz sind, und von denen nur wenige krystallisirt erhalten werden können. Die Lösungen färben sich an der Luft

gern blau in Folge von Oxydation. Das phosphorsaure, arsensaure, borsaure, essigsaure, bernsteinsaure Molybdänoxyd sind unlöslich in Wasser.

Aus den Auflösungen der Molybdänoxydsalze fällen Kali und Ammoniak braunschwarzes Hydrat, welches im Uebermaass derselben nicht löslich ist. Kohlensaure Alkalien fällen ebenfalls Hydrat, lösen dasselbe aber wieder auf, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt werden. Schwefelwasserstoffgas schlägt erst nach einiger Zeit braunes Schwefelmolybdän daraus nieder, welches in Schwefelammonium unlöslich ist.

Das wolframsaure Molybdänoxyd ist mit prächtig purpurrother Farbe in Wasser löslich. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von wolframsaurem Ammon und Molybdänchlorid, kann aus der Lösung durch Zusatz von Salmiak abgeschieden, mit Salmiakwasser und Weingeist ausgesüsst und nach dem Auspressen getrocknet werden. Die Lösung desselben entfärbt sich an der Luft, indem das Molybdänoxyd zu Säure oxydirt wird.

Molybdänsäure. Formel: MoO_3. Aequivalent: 70 oder 875. In 100: Molybdän 65,75, Sauerstoff 34,25.

Der Darstellung der rohen Molybdänsäure aus Molybdänglanz und Gelbbleierz ist oben S. 433 u. f. ausführlich besprochen worden. Die reine Säure erhält man durch allmäliges Erhitzen des reinen krystallisirten molybdänsauren Ammons unter Luftzutritt. Aus den niederen Oxydationsstufen des Molybdäns lässt sich die Säure durch Behandeln mit Salpetersäure und Eindampfen der Masse zur Trockne darstellen.

Die Molybdänsäure ist eine weisse lockere Masse, welche sich in Wasser zu krystallinischen seidenglänzenden Blättchen zertheilt. Sie schmilzt bei Rothglühhitze und bildet beim Erkalten eine strohgelbe krystallinische Masse von 3,49 specif. Gewicht. In verschlossenen Gefässen kann sie, ohne sich zu verflüchtigen, erhitzt werden, in offenen Gefässen, also in einem Luftstrome, sublimirt sie schon bei der Temperatur, bei welcher sie schmilzt, zu Blättchen oder Schuppen. Mit Wasser bildet sie kein Hydrat, sie löst sich aber darin in geringer Menge, nämlich zu $^1/_{570}$.

Von Säuren wird die Molybdänsäure vor dem Glühen aufgelöst; sie bildet mit denselben eine eigene Classe von Verbindungen, worin sie die Stelle einer Base zu spielen scheint (siehe unten). Nach dem Glühen wird sie von Säuren nicht mehr aufgenommen, aber zweifach weinsaures Kali (Weinstein) löst sie auch dann noch in der Siedhitze auf.

Die Lösungen der Molybdänsäure in Säuren werden durch eingelegtes Zink und Zinn erst blau, dann grün, endlich, unter Fällung von Oxydul schwarz; durch Digestion mit Kupfer werden sie roth (siehe Molybdänoxydul und Molybdänoxyd). — Schwefelwasserstoffgas, in geringer Menge angewandt, färbt sie blau, in grösserer Menge fällt es einen schwarzbraunen Niederschlag. — Blutlaugensalz erzeugt darin einen rothbraunen und Galläpfelaufguss einen grünen Niederschlag.

Wie die Lösungen der Molybdänsäure in Salzsäure, Schwefelsäure

u. s. w. verhalten sich natürlich auch die mit diesen Säuren übersättigten Lösungen der Molybdänsäure-Salze.

Die Salze, welche die Molybdänsäure bildet, sind, wie die Salze der Wolframsäure, theils neutrale, theils saure und es kommen dieselben Verbindungs-Verhältnisse vor, wie bei den Wolframsäure-Salzen. Wenn die Base der Salze ungefärbt ist, sind sie ebenfalls farblos. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und können durch Zusammenbringen der Säure mit ätzenden oder mit kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure austreibt, dargestellt werden. Die Molybdänsäure-Salze der übrigen Basen sind meist unlöslich oder schwerlöslich in Wasser und sind daher durch wechselseitige Zersetzung eines molybdänsauren Alkalis und eines auflöslichen Salzes der betreffenden Base zu erhalten. So erzeugen die Auflösungen von Baryt-, Kalk-, Bleioxyd-, Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxyd-Salzen weisse oder gelbliche Niederschläge in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien.

Aus den concentrirten Auflösungen der Alkalisalze fällen Salpetersäure und Salzsäure die Molybdänsäure oder ein saures Salz, aber diese lösen sich in einem, selbst kleinen Uebermaasse der Säuren, so wie in vielem Wasser wieder auf. — Zinnchlorür erzeugt in den Auflösungen einen grünblauen Niederschlag in Folge von Desoxydation. — Schwefelwasserstoffgas verwandelt dieselben in Auflösungen von Sulfomolybdänsalzen, aus denen durch Säure braunes Schwefelmolybdän gefällt wird. — Galläpfelaufguss färbt die Lösungen blutroth; wenn die Lösungen mit etwas Salzsäure versetzt werden, so entsteht ein blutrother Niederschlag. — Die mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Lösungen färben sich bei Digestion mit Zink, Zinn oder Kupfer blau, grün und braun, in Folge von Desoxydation.

Molybdänsäure-Salze. Sehr ausführliche Arbeiten über die Molybdänsäure-Salze sind von Svanberg und Struve geliefert worden (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 265, Bd. 61, S. 449).

Molybdänsaures Kali. Das neutrale Salz: KaO, MoO_3, krystallisirt mit $^1/_2$ Aeq. Wasser schwierig aus der syrupdicken Lösung. Man kann eine solche erhalten, wenn man in eine Auflösung von Aetzkali in Weingeist von 95 Proc. nach und nach feuchtes dreifach saures Salz (siehe unten) einträgt, wobei sie sich als eine ölige Masse ausscheidet. Diese giebt, in einer Schale über Schwefelsäure oder Kalk gestellt, Krystalle.

Das Salz zerfällt beim Erhitzen, unter Abgabe des Wassers, und schmilzt erst in ziemlich hoher Temperatur. Bei Verminderung der Hitze erstarrt die geschmolzene Masse sogleich krystallinisch und beim Abkühlen zerfällt sie durch und durch in ein weisses Pulver. Da sich das Salz nur aus stark alkalischen Flüssigkeiten ausscheidet, so ist es schwer frei von überschüssigem Alkali zu bekommen.

Giebt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali, unter beständigem Umrühren, concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure so lange, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr

völlig auflöst, so krystallisirt allmälig oder scheidet sich sogleich ein Salz aus, das nach der empirischen Formel: $4 KaO, 9 MoO_3 + 6 HO$ zusammengesetzt ist und als ein Doppelsalz von zweifach saurem und dreifach saurem Salze angesehen werden kann, als: $3 (KaO, 2 MoO_3) + KaO, 3 MoO_3 + 6 HO$. Es darf nicht mit Wasser ausgewaschen werden, sondern man muss es nach der Ausscheidung zwischen Fliesspapier pressen. Es verliert beim Erhitzen das Wasser, schmilzt beim Glühen.

Wird das eben besprochene Doppelsalz mit Wasser übergossen, so findet Zersetzung Statt und es scheidet sich schwerlösliches dreifach molybdänsaures Kali: $KaO, 3 MoO_3 + 3 HO$ aus. Die vollständige Zersetzung fordert einige Tage Zeit, während der man häufig umzurühren hat. Das auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Salz trocknet man zuerst an der Luft, dann in gelinder Wärme. — Man erhält dasselbe Salz, wenn man in kochende Kalilösung so lange Molybdänsäure einträgt als dieselbe noch gelöst wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet es sich aus (Journal für praktische Chemie, Bd. 61, S. 452). Das Salz besteht aus feinen seidenglänzenden Nadeln. Kochendes Wasser löst es ziemlich reichlich; aus dieser Lösung scheidet es sich nur äusserst langsam wieder ab, obgleich es in kaltem Wasser fast unlöslich erscheint, wenn es sich einmal abgeschieden hat. In Wasser, welches Salze, z. B. Salpeter, enthält, ist es auch beim Kochen fast unlöslich. Die Molybdänsäure hat die meiste Neigung, mit Kali dies dreifach saure Salz zu bilden.

Behandelt man das Salz bei höherer Temperatur in einem Strome Wasserstoffgas, so erfolgt Desoxydation, die schmelzende Masse wird allmälig starr und glänzend braun. Wasser zieht dann neutrales Kalisalz aus und lässt ein braunes molybdänsaures Molybdänoxydul: MoO, MoO_3, zurück.

Giebt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali Salpetersäure in grossem Uebermaasse, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge ist von krystallinischen und amorphen sauren Salzen, von denen die ersteren durch kochendes Wasser entfernt werden können. Svanberg und Struve fanden die letzteren bald aus vierfach saurem, bald aus fünffach saurem Salze bestehend (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 275).

Molybdänsaures Natron. Das neutrale Salz: NaO, MoO_3, kann durch Zusammenschmelzen von trocknem kohlensauren Natron und Molybdänsäure in dem erforderlichen Verhältnisse als weisse krystallinische Masse erhalten werden. Diese löst sich leicht und vollständig in Wasser, und die Lösung liefert nach dem Eindampfen kleine spitze Rhomboëder, der Formel $NaO, MoO_3 + 2 HO$ entsprechend.

Das zweifach saure Salz: $NaO, 2 MoO_3$, lässt sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron und Molybdänsäure in dem betreffenden Verhältnisse darstellen. Die geschmolzene erstarrte

Masse zerfällt beim Drücken in lauter nadelförmige Krystalle, die sehr schwer löslich sind in kaltem Wasser, auch nur langsam löslich in heissem Wasser. Die Lösung liefert bei starker Concentration nur schwierig Krystalle, welche nach Svanberg und Struve 1 Aeq. Wasser enthalten, nach Weber wasserfrei sind (Pogg. Annal. Bd. 75, S. 323).

Setzt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron tropfenweise Salpetersäure, so fällt nicht, wie bei dem Kalisalze, ein Doppelsalz nieder, sondern es scheidet sich, wenn die Flüssigkeit sauer geworden, nach einiger Zeit dreifach molybdänsaures Natron als voluminöser Niederschlag aus, der Formel: $NaO, 3 MoO_3 + 7 HO$ entsprechend. — Man erhält dasselbe Salz durch Auflösen von Molybdänsäure in kochender Natronlauge bis zur Sättigung und Erkaltenlassen der Lösung (siehe das Kalisalz). Das Salz verliert beim Glühen das Wasser und der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wasserstoffgas wirkt auf das Salz ähnlich wie auf das Kalisalz.

Natronsalze mit grösserem Säuregehalt konnten Svanberg und Struve nicht erhalten.

Molybdänsaures Ammon. Das neutrale Salz: AmO, MoO_3, wird aus einer Auflösung von Molybdänsäure in höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit durch Weingeist in kleinen Prismen niedergeschlagen, welche wasserfrei sind. Flückinger erhielt es gelegentlich bei der Darstellung des sauren Salzes als schlammige Ablagerung, die sich in grossem Uebermaasse von Ammoniakflüssigkeit löste, und aus der Lösung krystallisirte (Pogg. Annalen, Bd. 86, S. 594).

Lässt man die Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit langsam an der Luft verdampfen, oder verdampft man dieselbe in der Wärme bis zur Krystallisation, so resultiren grosse sechsseitige luftbeständige Säulen eines Doppelsalzes von zweifach und dreifach molybdänsaurem Ammoniumoxyd: $AmO, 2 MoO_3 + AmO, 3 MoO_3 + 3 HO$. Die Molybdänsäure hat entschiedene Neigung mit Ammon vorzugsweise dies Salz zu bilden. Delffs hält es für zweifach saures Salz (Pogg. Annalen, Bd. 85, S. 450).

Dampft man die Lösung der Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit stark ein, wobei sie immer nach Ammoniak riechen muss, so scheidet sich nach und nach ein weisses krystallinisches Pulver aus, welches zweifach molybdänsaures Ammoniumoxyd ist.

Durch Zugeben von Salpetersäure zu der Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit lassen sich noch andere saure Salze darstellen, welche sich, wenn man die Fällung unvollständig sein lässt, sehr gut zu Gewinnung einer fast reinen Molybdänsäure eignen. (Vergl. auch Berlin, Journal für praktische Chemie, Bd. 49, S. 445.)

Verbindung des Ammons mit Molybdänsäure und Phosphorsäure. — Wenn man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammon eine kleine Menge $_c$Phosphorsäure-Salz, oder $_c$Phosphorsäure selbst und hierauf Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure hinzufügt, so

scheidet sich allmälig ein citrongelber pulveriger Niederschlag aus, der, nach Sonnenschein, 3 Proc. Phosphorsäure, 86 Proc. Molybdänsäure und 11 Proc. Ammon und Wasser enthält (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 342). Der Niederschlag ist farblos, löslich in Lösungen von Phosphorsäure-Salzen; er entsteht deshalb nur wenn Phosphorsäure nicht in zu grosser Menge vorhanden ist, also wenn das molybdänsaure Ammon in grossem Uebermaasse zugegen ist. Bei Gegenwart mancher Salze oder wenn nur Spuren von Phosphorsäure in einer Flüssigkeit enthalten sind, färbt sich diese nur gelb, entsteht keine Fällung. Von den Alkalien und kohlensauren Alkalien wird der Niederschlag farblos gelöst, er entsteht also nicht in alkalischen Flüssigkeiten.

Diese gelbe Fällung oder Färbung, welche das molybdänsaure Ammon unter angegebenen Umständen in phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten hervorbringt, wurde zuerst von Struve und Svanberg als ein sehr charakteristisches und höchst empfindliches Erkennungsmittel der Phosphorsäure empfohlen (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 299) und hat sich in der That als solches vollständig bewährt (Bd. II. 1, S. 558). Sonnenschein hat die gelbe Verbindung sogar zur Abscheidung der Phosphorsäure aus sauren Lösungen für die quantitative Bestimmung dieser Säure mit Erfolg benutzt.[1] Er fällte die in Salpetersäure gelöste phosphorsäurehaltige Substanz mit einer Lösung aus 1 Thl. Molybdänsäure, 8 Thln. Ammoniakflüssigkeit und 20 Thln. Salpetersäure, welche er in solcher Menge hinzusetzte, dass die Menge der Molybdänsäure ohngefähr das 30fache der Phosphorsäure betrug, wusch den Niederschlag mit der zur Fällung verwandten Lösung aus, löste ihn dann auf dem Filter in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fällte aus dieser Lösung die Phosphorsäure mittelst eines Magnesiasalzes, als phosphorsaure Ammon-Magnesia (a. o. a. O. S. 343).

Die Constitution der gelben Verbindung ist noch dunkel. Struve und Svanberg hielten den Phosphorsäuregehalt für unwesentlich; sie glaubten in der Verbindung eine besondere Modification der Molybdänsäure enthalten, erkannten aber, dass diese Modification ohne das Vorhandensein von Phosphorsäure nicht entstehen könne. Gmelin hatte die Verbindung schon früher erhalten und auch Berzelius hatte sie bemerkt (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 291).

Molybdänsaurer Baryt. Die unlöslichen Barytsalze der Molybdänsäure werden im Allgemeinen durch wechselseitige Zersetzung bereitet, jedoch halten dieselben sehr hartnäckig geringe Mengen der Alkalisalze zurück.

Giebt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit, welche ein Uebermaass von Ammoniak enthält, eine Auflösung von Chlorbarium, so fällt das neutrale Salz: BaO, MoO_3, als feines krystallinisches Pulver nieder. Von einem Rückhalt an Ammonsalz wird es beim Erhitzen blaugrün.

Das dreifach saure Salz wird durch wechselseitige Zersetzung

der Lösungen von dreifach molybdänsaurem Kali und Chlorbarium dargestellt. Es tritt als flockiger Niederschlag auf, der zu einer gelblichen hornartigen Masse eintrocknet. Es entspricht der Formel: $BaO, 3MoO_3 + 3HO$. Das Wasser geht beim Glühen fort, das rückständige Salz schmilzt und erstarrt dann krystallinisch.

Aus dem Doppelsalz von zweifach und dreifach molybdänsaurem Ammoniumoxyd erhält man das Doppelsalz: $BaO, 2MoO_3 + BaO, 3MoO_3 + 6HO$ Es ist nicht krystallinisch, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Durch Behandeln der vorher genannten Salze mit Salpetersäure lassen sich noch sehr viele saure Salze darstellen. So resultirt ein neunfach saures Salz von der Formel: $BaO, 9MoO_3 + HO$, wenn man das neutrale Barytsalz mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es krystallisirt in kleinen Prismen, ist unlöslich in Wasser, auch in salpetersäurehaltigem, und wird selbst durch Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt. Man muss es mit zweifach schwefelsaurem Kali schmelzen, um es zu zersetzen.

Molybdänsaure Magnesia. Das neutrale Salz wird durch Kochen von Molybdänsäure und *Magnesia alba* mit Wasser, Filtriren der entstandenen Lösung und Eindampfen in deutlichen vierseitigen Prismen erhalten, die sich in 12 bis 15 Thln. Wasser lösen und der Formel: $MgO, MoO_3 + 5HO$ entsprechen. Von den 5 Aeq. Wasser gehen 3 Aeq. bei 100° C. weg.

Molybdänsaures Manganoxydul. Behandelt man kohlensaures Manganoxydul mit einer Lösung von dreifach molybdänsaurem Natron oder Kali, so verwandelt es sich in ein schweres weisses Pulver von neutralem molybdänsaurem Manganoxydul, der Formel: $MnO, MoO_3 + HO$ entsprechend.

Molybdänsaures Eisenoxyd. Durch Vermischen der Lösungen von dreifach molybdänsaurem Kali und Eisenvitriol, unter Einleiten von Chlor in die Flüssigkeit, erhielt Struve einen voluminösen braunen Niederschlag, der beim Trocknen ein leichtes hellgelbes Pulver gab. Er entsprach der Formel: $Fe_2O_3, 5MoO_3 + 16HO$.

Molybdänsaures Kupferoxyd. Giebt man zu einer kochenden Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine concentrirte Lösung des molybdänsauren Ammons: $AmO, 2MoO_3 + AmO, 3MoO_3 + 3HO$, so scheidet sich ein grünes, schweres, unkrystallinisches Pulver aus, entsprechend der Formel: $4CuO, 3MoO + 5HO$, also ein basisches Salz. Es muss sogleich nach der Fällung von der Flüssigkeit getrennt werden, weil sich ihm sonst noch andere basische Salze beimengen.

Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kalt mit einem Ueberschusse einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, so scheidet sich ziemlich schnell ein weissblaues krystallinisches Salz aus, welches molybdänsaures Ammon-Kupferoxyd ist, nach der Formel: $CuO, 2MO_3 + AmO, 3MoO_3 + 9HO$ zusammengesetzt. Es

wird von kaltem Wasser wenig gelöst, von kochendem Wasser aber unzersetzt aufgenommen (Struve).

Durch Digestion von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat mit einer ammoniakalischen Lösung von molybdänsaurem Ammon und Abdampfen der Lösung erhält man ein schön blaues Salz, in bestimmbaren Prismen, ein molybdänsaures Ammoniak-Kupferoxyd von der Formel: $CuO, MoO_3 + H_3N + 2 HO$. Die Krystalle verlieren an der Luft Ammoniak, lösen sich nicht in Weingeist, werden durch Wasser zersetzt, dagegen von Ammoniakflüssigkeit und verdünnten Säuren gelöst. Ist bei der Darstellung des Salzes ein Ueberschuss an molybdänsaurem Ammon vorhanden, so entsteht ein anderes Salz in kleinen Prismen. — Auf gleiche Weise lassen sich ammoniakalische Salze von molybdänsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd und Magnesia darstellen, welche alle der Formel: $RO, MO_3 + H_3N + HO$ entsprechen (Sonnenschein, (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, S. 339).

Molybdänsaures Bleioxyd. Das Bleioxyd scheint mit der Molybdänsäure nur das neutrale Salz: PbO, MoO_3, zu bilden. Zur Darstellung desselben fällt man, nach Svanberg und Struve, eine Lösung von dreifach molybdänsaurem Kali mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd. Es stellt, nach dem Auswaschen und Trocknen, ein weisses Pulver dar.

In der Natur findet sich dies Salz in gelben Krystallen, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist. Es führt den mineralogischen Namen Gelbbleierz und ist jetzt ein werthvolles Material zur Darstellung des Molybdäns und seiner Verbindungen (S. 433). Das chromsaure Bleioxyd, welches dimorph ist, correspondirt in der seltener vorkommenden Form mit dem molybdänsauren Bleioxyd; auf diese Weise ist das Molybdän mit der Gruppe der Magnesiummetalle verknüpft, und das Wolfram mit derselben Gruppe, wegen der Isomorphie der Wolframsäure- und Molybdänsäure-Salze.

Durch Kochen der Lösungen von dreifach molybdänsaurem Kali oder Natron und des gewöhnlichen sauren Ammonsalzes mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, Chromoxydhydrat, Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat wurde von Struve eine Reihe von alaunartigen Doppelsalzen dargestellt (Journal für praktische Chemie, Bd. 61, S. 449). Das Kochen muss unter Ersetzung des verdampfenden Wassers sehr lange fortgesetzt werden, wenn sich eine hinreichende Menge der Oxydhydrate lösen soll. Aus den heissen Lösungen scheiden sich die Doppelsalze, entweder sogleich beim Erkalten oder nach dem Verdampfen, in kleinen Krystallen aus, die meist schwierig löslich sind in Wasser. Die Chromoxyd-Salze sind rosenroth, die Manganoxyd-Salze orangeroth, die Eisenoxyd-Salze sind gelblichweiss.

Die allgemeine Formel für die Thonerde-, Chromoxyd- und Eisenoxyd-Salze ist:

$$3 RO + R_2O_3 + 12 MoO_3 + x HO \quad (1).$$

Die Formel für die Manganoxyd-Salze ist:

$$5\,RO + Mn_2O_3 + 16\,MoO_3 + xHO \ (2).$$

RO bedeutet Kali, Ammon oder Natron; R_2O_3 bedeutet Thonerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd.

Als wahrscheinlichste rationelle Formeln lassen sich aufstellen:

$$3(RO, 2\,MoO_3) + R_2O_3, 6\,MoO_3 + xHO \ (1)$$
$$5(RO, 2\,MoO_3) + R_2O_3, 6\,MoO_3 + xHO \ (2)$$

oder

$$3(RO, 3\,MoO_3) + R_2O_3, 3\,MoO_3 + xHO \ (1)$$
$$5(RO, 3\,MoO_3) + R_2O_3, MoO_3 + xHO \ (2).$$

Molybdänsaures Molybdänoxyd. Es ist schon früher hervorgehoben worden, dass das Molybdän sogenannte intermediäre Oxydationsstufen oder Verbindungen von Säure und Oxyd bilden könne.

Unter verschiedenen Umständen lassen sich Molybdänsäure und Molybdänoxyd zu einer blauen Verbindung vereinigen, welche schon von Buchholz entdeckt wurde. Die beste Methode, diese Verbindung in fester Gestalt zu erhalten, ist die, dass man eine Auflösung von Molybdänchlorid zu einer concentrirten Auflösung von molybdänsaurem Ammon giebt, so lange noch ein blauer Niederschlag entsteht. Derselbe ist auflöslich in Wasser, nicht, oder doch nur wenig auflöslich in salzhaltigem Wasser, und gleicht, wenn er auf dem Filter gesammelt und getrocknet wird, dem Indigo. Auch in Alkohol und in Säuren löst sich derselbe zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, giebt er Wasser aus und hinterlässt eine dunkelbraunblaue Masse, die sich nicht mehr in Wasser auflöst. Aus der Auflösung in Säuren fällen Alkalien Molybdänoxydhydrat, und in der Flüssigkeit findet sich molybdänsaures Alkali. Nach Berzelius entspricht die blaue Verbindung der Formel: $MoO_2 + 4\,MoO_3$.

Giebt man zu einer Auflösung von Molybdänsäure eine Auflösung von Zinnchlorür, so wird ein Theil der Säure desoxydirt und es entsteht ein blauer Niederschlag, welcher ein Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Zinnoxyd ist. Dies Gemenge wurde von älteren Chemikern blauer Carmin genannt. Mittelst Zinnsalz, als Beize, gelingt es, diese blaue Substanz auf Wolle und Seide zu befestigen und so damit blau zu färben, indess haben Versuche von v. Kurrer ergeben, dass die Molybdänsäure als Material, um blaue Farbe zu erzeugen, keinen grossen Werth hat (Pharm. Centralblatt, 1853, S. 825).

Die blaue Farbe, welche eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure, bei Digestion mit Zink anfangs annimmt, rührt ebenfalls von molybdänsaurem Molybdänoxyd her, und ebenso ist der blaue Körper, welcher durch Oxydation des Molybdänoxydhydrats sich bildet, diese Verbindung (siehe auch oben Seite 437).

Verbindungen mit Schwefel.

Mit Schwefel hat das Molybdän in drei Verhältnissen verbunden werden können.

Molybdänbissulfuret (Zweifach Schwefelmolybdän, Molybdänsulfuret, Molybdänsulfid): MoS_2. In 100: Molybdän 59,8, Schwefel 40,2.

Dies Sulfuret ist das in der Natur vorkommende Mineral: Molybdänglanz, welches zur Darstellung der Molybdänverbindungen benutzt wird. Wie schon oben (Seite 432) erwähnt, gleicht es im Aeusseren ganz dem Graphit, und wurde es deshalb in früheren Zeiten mit diesem verwechselt. Es besitzt das specifische Gewicht von 4,138 bis 4,569, und ist so weich, dass man damit, wie mit Graphit, auf Papier und unglasirtem Porzellan schreiben kann; auf glasirtem Porzellan macht es einen grünlich braunen Strich, wodurch es sich von Graphit unterscheidet. — Scheele stellt es durch Erhitzen von Molybdänsäure mit Schwefel dar, und sehr rein kann man es nach dem von Svanberg und Struve beschriebenen Verfahren (S. 433) bereiten. Die höheren Schwefelungsstufen des Molybdäns hinterlassen dasselbe, wenn sie bei Ausschluss der Luft erhitzt werden.

Das Molybdänbissulfuret kann bei Ausschluss der Luft, ohne Veränderung zu erleiden, erhitzt werden, verwandelt sich aber beim Erhitzen an der Luft in Molybdänsäure (S. 433). Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Molybdänsäure, welche ungelöst bleibt; concentrirte Schwefelsäure löst es, unter Entwickelung von schwefliger Säure, zu einer blauen Flüssigkeit. Alkalilösungen wirken selbst bei Siedhitze wenig darauf; durch Schmelzen mit Alkalien entstehen Verbindungen, welche sich mit brauner Farbe in Wasser auflösen.

Molybdänsupersulfid (Dreifach Schwefelmolybdän, Molybdänsulfid): MoS_3. — Diese mit der Molybdänsäure correspondirende Schwefelungsstufe des Molybdäns wird wie die analoge Wolframverbindung erhalten, nämlich dadurch, dass man durch die Auflösung eines Molybdänsäure-Salzes Schwefelwasserstoffgas leitet bis zur vollständigen Zersetzung, das heisst bis zur vollständigen Umwandlung in Sulfosalz, und hierauf zu derselben Salzsäure giebt, wodurch sich das Supersulfid abscheidet. Es ist ein dunkelbrauner nach dem Trocknen oft schwarzer Niederschlag.

Diese Schwefelungsstufe des Molybdäns ist eine Sulfosäure, welche rothe krystallisirbare Sulfosalze giebt, die Sulfomolybdate, von denen nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich sind (vergl. Sulfowolframiate, S. 408).

Die Verbindung: KaS, MoS_3, das Kaliumsulfomolybdat wird in Krystallen erhalten durch sehr allmäliges Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. kohlensaurem Kali, 2 Thln. Schwefel, etwas Kohlenpulver und überschüssigem Molybdänbissulfuret bis zum starken Glühen, Behandeln der Masse mit Wasser und Verdampfen der Lösung bei 40° C. — Hir-

zel erhielt das Salz durch anhaltendes Glühen eines innigen Gemenges aus 64 Molybdänoxyd (MoO_2), 60 Schwefel, 87 schwefelsaurem Kali und 40 Kohle, Ausziehen der Masse mit heissem Wasser und Verdampfen der Lösung oder Uebergiessen derselben mit starkem Weingeist. Die Krystalle sind tief roth, zeigen aber im reflectirten Lichte den grünen Metallglanz der Flügeldecken mancher Käfer. — Löst man das Sulfosalz und Salpeter gemeinschaftlich in Wasser auf, so erhält man eine Verbindung beider Salze beim Verdunsten der Auflösung in prächtig grünen Krystallen.

Wird Molybdänsupersulfid mit Lösungen von Schwefelbarium, Schwefelcalcium, Schwefelstrontium gekocht, so scheiden sich aus der erkaltenden Auflösung krystallinische Sulfosalze ab.

Molybdänpersulfid (Vierfach Schwefelmolybdän, Molybdänübersulfid): MoS_4. — Kocht man das Molybdänsupersulfid: MoS_3 mit einer Auflösung von Kaliumsulfomolybdat, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, welches ein Gemenge von Molybdänbissulfuret und Kaliumpersulfomolybdat ist (MoS_3 und KaS, MoS_3 geben MoS_2 und KaS, MoS_4). Wird das Pulver auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgesüsst, bis das Ablaufende durch Säuren nicht mehr schwarzbraun, sondern roth gefällt wird, und hierauf mit kochendem Wasser übergossen, so löst dies das Sulfosalz auf und Säuren fällen aus dieser tief rothen Auflösung das Molybdänpersulfid: MoS_4, als voluminösen rothen Niederschlag, welcher beim Trocknen sehr zusammenschrumpft, grau und metallglänzend wird und zerrieben ein zimmetbraunes Pulver giebt (Berzelius).

Verbindungen mit den Halogenen.

Es sind zwei Verbindungen des Molybdäns mit Chlor bekannt, nämlich das Chlorür und das Chlorid, welche resp. dem Oxydul und Oxyd entsprechen. Was man früher für das der Molybdänsäure proportionale Molybdänsuperchlorid hielt, ist als ein Acichlorid erkannt worden; man kann aber annehmen, dass die Auflösung der Molybdänsäure in Salzsäure das Superchlorid enthalte.

Molybdänchlorür: $MoCl$. Behandelt man das Molybdänoxydulhydrat mit Salzsäure, so entsteht eine dunkelrothbraune Auflösung von Molybdänchlorür, welche beim Verdampfen eine schwarze Masse hinterlässt, die sich in Wasser fast vollständig wieder auflöst, die aber in hoher Temperatur, unter Entweichen von Wasser und Salzsäure, in ein unlösliches basisches Salz verwandelt wird. — Leitet man über glühendes Molybdänmetall den Dampf von Molybdänchlorid, so entsteht eine zusammengebackene Masse von Molybdänchlorür, welche nach dem Erkalten roth erscheint, und unter Ausschluss der Luft zu einer ziegelrothen krystallinischen Masse sublimirbar ist. Dies so bereitete wasserfreie Chlorür ist unlöslich in Wasser und Salzsäure.

Molybdänchlorid: $MoCl_2$. Wird Molybdänmetall in einem Strome Chlorgas erhitzt, so entsteht ein sehr tief dunkelrothes Gas, welches sich zu dunkelgrauen oder schwarzen, metallglänzenden, dem Jod völlig ähnlichen, Krystallen von Molybdänchlorid verdichtet. Dasselbe ist flüchtig, leicht sublimirbar, raucht an der Luft und zerfliesst zu einer schwarzen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser blaugrün, grüngelb, dunkelroth, rostgelb und endlich gelb wird. Vom Wasser wird es unter sehr heftiger Reaction aufgelöst. Auflösungen von Molybdänchlorid können auf den beim Molybdänoxyd beschriebenen Wegen erhalten werden (S. 437).

Molybdänbiacichlorid: $MoCl_3 + 2MoO_3$. Die Verbindung entsteht bei gelindem Erhitzen von wasserfreiem Molybdänoxyd in einem Strome trocknen Chlorgases. Sie tritt in schwach gelblichen Krystallschuppen auf, welche unter der Glühhitze sublimirbar sind, ohne zu schmelzen, von Wasser und Weingeist leicht gelöst werden. Früher hielt man diese Verbindung für das Superchlorid; H. Rose ermittelte zuerst ihre wahre Constitution.

Als Svanberg und Struve ein Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle der Einwirkung von Chlorgas bei hoher Temperatur aussetzten, sublimirte eine geringe Menge des Acichlorids, und hinter diesen das in glänzenden braunen Nadeln auftretende Chlorid. Auf den Kohlenstücken, welche vor das Gemenge gebracht worden waren, fand sich eine schwarze Kruste abgelagert, und ausserdem zeigte sich an den Wänden der Röhre, der ganzen Länge nach, eine gelbe krystallinische Masse (Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 314).

Molybdänjodür: MoJ und Molybdänjodid: MoJ_2. — Die Auflösungen des Oxyduls und Oxyds in Jodwasserstoffsäure können als Lösungen dieser Verbindungen betrachtet werden (Berzelius).

Molybdänfluorür: MoFl. — Die Auflösung von Molybdänoxydul in Fluorwasserstoffsäure ist purpurroth und trocknet in gelinder Wärme zu einem rothen Firniss ein. — Giebt man zu dieser Auflösung eine Auflösung von Fluorkalium, so fällt Kalium-Molybdänfluorür in blassrothen Flocken nieder. Aus einer sauren Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung beim Verdampfen als rosenrothes Pulver ab. Fluorammonium und Fluornatrium bilden ähnliche Doppelsalze (Berzelius).

Molybdänfluorid: $MoFl_2$. — Die Auflösung von Molybdänoxydhydrat in Flusssäure ist roth, bei grossem Säureüberschuss fast farblos. Durch Abdampfen, wobei sie leicht blau wird, liefert sie ein schwarzes krystallinisches Salz. — Mit Fluorkalium bildet das Fluorid ein Doppelsalz, das sich als rothbraunes Pulver ausscheidet. Die Ammonium- und Natrium-Doppelsalze sind auflöslich.

Molybdänsuperfluorid: $MoFl_3$. — Die Auflösung von Molybdänsäure in Flusssäure kann als die Auflösung dieser Verbindung angesehen werden. Sie trocknet zu einer gelblichen Massee in, die von Wasser

nicht mehr vollständig gelöst wird. — Giebt man zu der heissen Auflösung des Superfluorids Fluorkalium, so krystallisiren beim Erkalten farblose glänzende Schuppen der Doppelverbindung: $KaO, MoO_3 + KaFl, MoFl_3 + 2HO$ (Berzelius).

Kiesel-Molybdänfluorür, Kiesel-Molybdänfluorid, Kiesel-Molybdänsuperfluorid. — Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure lösen sich in Kieselfluorwasserstoffsäure (Berzelius).

Eisen-Molybdäncyanür, Eisen-Molybdänsupercyanid. Blutlaugensalz fällt die Lösungen des Molybdänoxyduls und Molybdänoxyds dunkelbraun, die Lösung der Molybdänsäure rothbraun. Der letzte Niederschlag löst sich farblos in Ammoniakflüssigkeit, die beiden ersten lösen sich mit brauner Farbe.

Tellur.

Zeichen: Te. Aequivalent: 64,2 oder 802,5.

Im Jahre 1782 glaubte Müller von Reichenstein in einigen siebenbürgischen Golderzen ein eigenthümliches Metall zu erkennen. Seinen eigenen Untersuchungen misstrauend, schickte derselbe von diesen Erzen an Torbern Bergmann, welcher aber nichts weiter zu sagen wagte, als dass der darin enthaltene Metallkörper von anderer Natur sei, als das Spiessglanzmetall. Klaproth war es, welcher im Jahre 1798, durch Müller von Reichenstein mit dem erforderlichen Material versehen, die Entdeckung bestätigte und das Metall Tellur nannte (Klaproth, Beiträge III. 3.).

Das Tellur gehört zu den sehr seltenen Metallen; es findet sich, jedoch äusserst selten, gediegen, Eisen und Gold enthaltend, auf der Grube Mariahilf bei Zalathna in Siebenbürgen, und in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Antimon und mit mehreren anderen Körpern, im Schrifterz, Blättererz, welche ebenfalls zu den oben erwähnten siebenbürgischen Golderzen gehören (Analyse, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 201). In neuerer Zeit hat man es in reichlicherer Menge zu Schemnitz in Ungarn und auf der Silbergrube Sadovinsky am Altai gefunden. Das am erstgenannten Orte vorkommende tellurhaltige Erz ist das Tellurwismuth: $BiS_3 + 2BiTe_3$ *), ohngefähr 36 Proc. Tellur enthaltend (Berzelius, Wehrle), das am letzten Orte gefundene tellurhaltige Erz ist das Tellursilber: $AgTe$, welches ohngefähr 37 Proc. Tellur enthält (G. Rose). Ausserdem ist auf der Grube Sadovinsky auch Tellurblei angetroffen worden. Blättertellur und Tellurwismuth kommen auch in Amerika (Virginien) in beachtenswerther Menge vor.

*) In dem Tellurwismuth, wozu auch der Tetradymit gehört, können Te, S und Se einander vertreten (Jahresbericht von Liebig, 1852, S. 833).

Das Tellur gehört zu denjenigen Elementen, bei denen man zweifelhaft sein kann, ob sie in die Classe der Metalle oder in die Classe der Nichtmetalle gestellt werden müssen. Während dasselbe mit den physikalischen Eigenschaften begabt ist, welche die Metalle im Allgemeinen auszeichnen und viel Aehnlichkeit mit Antimon hat, schliesst sich dasselbe durch seine chemischen Eigenschaften und durch Isomorphie an den Schwefel und das Selen an, und muss es zu der Classe der schwefelähnlichen Elemente gerechnet werden. Was über das Tellur und die Verbindungen desselben bekannt ist, verdanken wir, mit wenigen Ausnahmen, den Untersuchungen von Berzelius, der durch Wehrle in Schemnitz in den Stand gesetzt wurde, mit grösseren Mengen dieses seltenen Körpers zu arbeiten. Die organischen Verbindungen, in welche das Tellur eingehen kann, sind von Wöhler untersucht worden.

Zur Darstellung des Tellurs aus dem Tellurwismuth wird dies Erz fein gerieben, durch Waschen von der Gangart befreit, mit dem dreifachen Gewichte verkohlten Weinsteins innig vermischt und in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt. Dadurch wird alles Tellur in Tellurkalium verwandelt und das Wismuth abgeschieden. Die erkaltete und zerriebene Masse wird auf ein trocknes Filter gebracht und auf diesem mit luftfreiem, nämlich mit ausgekochtem und in einem gut verschlossenen Gefässe erkaltetem Wasser ausgewaschen, wobei man Sorge tragen muss, dass das Filter immer mit der Flüssigkeit angefüllt bleibt, was leicht durch die bekannte Waschflasche von Berzelius zu erreichen ist. Die ablaufende, weinroth gefärbte Flüssigkeit enthält Tellurkalium und Schwefelkalium, auch Selenkalium, wenn in dem Tellurwismuth Selen enthalten war. Wismuth, mit der Kohle aus dem Weinstein gemengt, bleibt auf dem Filter zurück. Aus der Auflösung des Tellurkaliums schlägt sich beim Stehen derselben an der Luft, in Folge der Oxydation des Kaliums, das Tellur, nach ohngefähr 12 bis 24 Stunden nieder, ohne dass gleichzeitig eine Oxydation des Tellurs stattfindet, wie es mit dem Schwefel in einer Auflösung von Schwefelkalium der Fall ist. Die Auflösung des Tellurs kann dadurch sehr beschleunigt werden, dass man mittelst eines Blasbalges (des Blasetisches) Luft durch die Auflösung des Tellurkaliums leitet. Das ausgeschiedene Tellur ist ein schweres graues Metallpulver; es ist frei von Schwefel, enthält aber Selen, wenn selenhaltiges Tellurwismuth verarbeitet wurde, und es finden sich nicht selten geringe Mengen von Calcium, Mangan, Eisen und Gold dabei (Reinigung siehe unten).

Um aus dem Tellursilber das Tellur abzuscheiden, kann man dasselbe unter Chlorgas erhitzen, das entstandene Chlortellur, welches flüchtig ist, in salzsäurehaltigem Wasser auflösen und diese Auflösung mit schwefligsaurem Alkali versetzen, welches das Tellur fällt (Berzelius). — Oder man kann das Tellursilber in Salpetersäure auflösen, das Silber durch Salzsäure aus der Auflösung fällen, die Flüssigkeit, zur Entfer-

nung der Salpetersäure, zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufnehmen und die entstandene Auflösung mit schwefligsaurem Alkali fällen. — Auf diese letzte Weise lässt sich auch das Tellur aus dem Tellurblei erhalten, indem man das Blei aus der Auflösung in Salpetersäure durch Schwefelsäure fortschafft (Mitscherlich).

Zur Gewinnung des Tellurs im Grossen aus den siebenbürgischen Golderzen giebt A. Löwe die folgende Anleitung. Die in feinen Schlich verwandelten Erze werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Kohlensäure-Salze auszuziehen. Der so vorbereitete Schlich wird nach und nach in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure eingetragen, welche sich in einem gusseisernen Kessel befindet. Es erfolgt sogleich Einwirkung; man erhitzt später zum Kochen, bis nicht mehr schweflige Säure entweicht. Die zersetzte Masse wird in einen bleiernen Kasten gegeben, worin sich salzsäurehaltiges Wasser befindet, um das Silber zu fällen und die tellurige Säure zu lösen. Aus der abgezogenen Lösung wird das Tellur durch metallisches Zink gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salzsäure digerirt, nochmals gewaschen und schliesslich getrocknet. Es enthält, so dargestellt, Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei. Durch Anwendung schwefliger Säure als Fällungsmittel würden sich diese Verunreinigungen zum grossen Theil vermeiden lassen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 88, S. 231).

Man kann auch die Erze mit Königswasser behandeln, mit der Vorsicht, dass man die Salpetersäure nur nach und nach in solcher Menge zusetzt, dass sie vollständig zersetzt wird. Nachdem die Masse völlig weiss geworden und die Salpetersäure verjagt worden ist, setzt man derselben, um sicher alles Blei zu fällen und alles tellurigsaure Bleioxyd zu zersetzen, etwas Schwefelsäure, um die Abscheidung der tellurigen Säure zu verhüten, etwas Weinsäure, hierauf das doppelte Volumen Wasser hinzu. Nach völligem Erkalten filtrirt man; aus dem Filtrate fällt man durch Eisenvitriol das Gold, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem sie durch Eindampfen concentrirt worden, durch schwefligsaures Alkali das Tellur. — Oder man mengt den, durch Salzsäure von der meisten Bergart befreiten Schlich mit dem doppelten Gewichte zweifach schwefelsauren Kalis, trägt dies Gemenge in das vierfache bis sechsfache Gewicht, in einem hessischen Tiegel schmelzendes zweifach schwefelsaures Kali ein, und erhält die Masse in Fluss, bis das Aufschäumen aufhört und die Masse ganz weiss geworden ist. Dann giesst man die geschmolzene Salzmasse von dem am Boden des Tiegels befindlichen Golde ab, löst den Rest aus dem Tiegel durch schwefelsäurehaltiges Wasser auf, bringt in diese Lösung die ausgegossene Salzmasse mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei ab, fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure das Silber und schliesslich aus der vom Chlorsilber abgegangenen, durch Ein-

dampfen concentrirten Flüssigkeit durch schwefligsaures Alkali das Tellur.

Bei der Fällung des Tellurs aus seinen Auflösungen, in denen es als tellurige Säure oder als das correspondirende Chlortellur enthalten ist, durch schweflige Säure, sind einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Die zu fällende Lösung darf nämlich keine Salpetersäure enthalten, sie muss ferner stark sauer sein, so dass auf Zusatz des schwefligsauren Alkalis kein weisser Niederschlag entsteht, und sie muss concentrirt sein. Zur vollständigen Abscheidung des Tellurs ist es auch nothwendig, die Flüssigkeit so lange zu erhitzen, bis der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr wahrgenommen wird. So abgeschieden ist das Tellur ein schwarzgraues flockiges voluminöses Pulver, welches beim Trocknen sehr zusammenschrumpft und sich dabei, in Folge der feinen Vertheilung, ein wenig oxydirt, so dass es beim Erhitzen anfangs nur zusammenbäckt und erst dann vollkommen zu Metallkörnern sich vereinigt, wenn bei genügend hoher Temperatur auch die tellurige Säure flüssig wird.

Zur Entfernung des Selens, welches sich, wenn es in den Erzen vorhanden war, immer mit dem Tellur ausscheidet, mag die Ausscheidung auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt worden sein, muss man das selenhaltige Metall in Salpetersäure oder Königswasser lösen, die Lösung, wenn sie nicht viel freie Salpetersäure enthält, mit Salpetersäure versetzen, dann mit kohlensaurem Natron neutralisiren und einen Ueberschuss davon hinzufügen, sie zur Trockne verdampfen und den Rückstand schmelzen, um Tellursäure- und Selensäure-Salz zu bilden. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaurer Baryt zugegeben, wodurch selensaurer Baryt gefällt wird. In der daraus abfiltrirten Flüssigkeit wird die Tellursäure durch Eindampfen mit Salzsäure in tellurige Säure verwandelt und hierauf das Tellur durch schweflige Säure gefällt (H. Rose).

Von einem Rückhalte an fremden Metallen lässt sich das Tellur durch Destillation reinigen. Das Tellur ist aber so wenig flüchtig, dass die Destillation nicht auf gewöhnliche Weise aus einer Porzellanretorte bewerkstelligt werden kann, sondern man muss das Tellur in ein Porzellanschiffchen legen, dasselbe in eine Porzellanröhre schieben und diese zum starken Rothglühen erhitzen, während man einen Strom von Wasserstoffgas durch dieselbe leitet. In dem Wasserstoffgase dampft das Tellur ab und condensirt sich in den kalten Theilen der Röhre theils zu grösseren zusammengeflossen Klumpen, theils zu kleinen Tropfen oder zu glänzenden Krystallen. Um es von dem schönsten Ansehen zu erhalten, wird es unter Wasserstoffgas umgeschmolzen und langsam erkalten gelassen.

Das Tellur ist silberweiss, sehr glänzend und krystallisirt sehr leicht. Die Krystallform ist das Rhomboëder, so dass es mit Arsen und Antimon isomorph ist. Es ist spröde, leicht zu pulverisiren, und leitet, für ein Metall, Wärme und Elektricität nicht gut. Das specifische Ge-

wicht desselben ist 6,2578 (Berzelius). Es schmilzt ohngefähr eben so leicht als Antimon, und lässt sich in hoher Temperatur, wie erwähnt, destilliren. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt mit lebhaft blauer, grün gesäumter Flamme, und Ausstossung eines dicken weissen Rauchs von telluriger Säure (TeO_2) und unter Verbreitung eines eigenthümlichen, schwach säuerlichen Geruchs. Gleicht hierbei der Geruch dem des faulenden Rettigs, so rührt dies von einem Gehalte an Selen her, welches so häufig das Tellur begleitet, dass man diesen Geruch früher dem Tellur eigenthümlich hielt.

Wie schon gesagt, steht das Tellur in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel und Selen sehr nahe. Gleich diesen beiden Elementen löst es sich in kalter concentrirter Schwefelsäure in geringer Menge zu einer rothen Lösung auf, und scheidet es sich beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder unverändert aus. Auch gegen Kalihydrat verhält es sich im Allgemeinen wie Schwefel. Es löst sich nämlich in einer höchst concentrirten kochenden Auflösung von Kalihydrat auf und die rothe siedend heisse Flüssigkeit enthält Tellurkalium und tellurigsaures Kali. Aber beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die rothe Farbe und es scheidet sich das Tellur vollständig ab, indem in der Kälte das Kalium des Tellurkaliums die tellurige Säure desoxydirt. Ganz dasselbe erfolgt, wenn man Tellur mit kohlensaurem Kali schmilzt, es entweicht nämlich Kohlensäure, es bilden sich Tellurkalium und tellurigsaures Kali und beim Uebergiessen der Masse mit Wasser scheidet sich Tellur aus und Kalihydrat kommt in Auflösung. Um daher Tellurkalium in Auflösung zu erkalten, muss bei der Schmelzung Kohle zugesetzt werden, welche die tellurige Säure reducirt.

Salzsäure wirkt nicht auf das Tellur. Concentrirte heisse Schwefelsäure löst es auf, unter Freiwerden von schwefliger Säure und Oxydation zu telluriger Säure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es leicht zu derselben Säure. Bei der Behandlung mit Königswasser entsteht zugleich eine geringe Menge von Tellursäure. Mit Salpeter geschmolzen giebt es Tellursäure-Salz.

Man erkennt das Tellur, die Tellurerze und viele seiner Verbindungen daran, dass dieselben vor dem Löthrohr auf der Kohle behandelt, einen weissen Beschlag geben, welcher beim Daraufblasen mit der Reductionsflamme diese grün färbt, indem er verschwindet (Unterschied von Antimon, welches die Flamme entweder gar nicht oder bläulich färbt). Erhitzt man Tellur oder ein Tellurerz in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre, so sublimirt sich in dem oberen Theile der Röhre tellurige Säure, welche beim Erhitzen zu Tropfen schmilzt, wenn die Schicht derselben nicht zu dünn ist (Unterschied von Antimon, dessen Oxyd durch Erhitzen verflüchtigt wird, also die Stelle leer zurücklässt).

Verbindungen des Tellurs.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen, damit die tellurige Säure oder das Telluroxyd: TeO_2 und die Tellursäure: TeO_3 bildend.

Tellurige Säure, Telluroxyd. Formel: TeO_2. Aequivalent: 80,2 oder 1002,5. — In 100: Tellur 80,05, Sauerstoff 19,95.

Diese Verbindung verhält sich gegen starke Basen als schwache Säure, gegen starke Säuren als schwache Base, sie gleicht also dem Zinnoxyd und der Titansäure. Der Name tellurige Säure ist der gebräuchlichere. Die Säure zeigt eine sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit in ihren Eigenschaften, je nachdem sie sich im wasserfreien Zustande oder als Hydrat befindet, so dass, nach Berzelius, zwei isomere Modificationen derselben Säure existiren, von denen er die wasserfreie Säure $_a$tellurige Säure, das Hydrat $_b$tellurige Säure genannt hat.

Das Hydrat der tellurigen Säure, die $_b$tellurige Säure, scheidet sich beim Auflösen des Tellursuperchlorürs ($TeCl_2$) in kaltem Wasser durch Zersetzung aus. Da es aber, auf diese Weise bereitet, leicht etwas Superchlorür enthält, so bedient man sich zur Darstellung desselben am besten der folgenden Methode. Man schmilzt die wasserfreie tellurige Säure, die $_a$tellurige Säure, mit dem gleichen Gewichte kohlensauren Kalis so lange noch Kohlensäuregas entweicht, löst das tellurigsaure Kali in Wasser und setzt zu dieser Auflösung Salpetersäure, bis sie entschieden sauer reagirt. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher einige Stunden mit der Flüssigkeit macerirt wird — beim Verschwinden der sauren Reaction unter Zusatz von etwas Salpetersäure — dann mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und ohne Anwendung künstlicher Wärme getrocknet werden muss.

Das Tellur löst sich in Salpetersäure von 1,250 specif. Gewicht als tellurige Säure, und zwar unter heftiger Einwirkung. Giesst man diese Auflösung sofort in Wasser, so fällt ebenfalls das Hydrat der tellurigen Säure in Gestalt weisser Flocken nieder. Wird aber die Fällung nicht sogleich vorgenommen, so erleidet die Auflösung eine Veränderung, von welcher unten die Rede sein wird.

Das Hydrat der tellurigen Säure, die $_b$tellurige Säure, ist eine leichte weisse erdige Masse von bitterem metallischen Geschmack. Es röthet Lackmuspapier sogleich, und löst sich im feuchten Zustande in bemerkbarer Menge in Wasser auf. Erwärmt man die Auflösung auf 40° C., so scheidet sich aus derselben wasserfreie Säure in Körnern aus und die saure Reaction verschwindet. Versucht man das Hydrat in der Wärme zu trocknen, so entlässt es das gebundene Wasser, wird körnig und ist dann ebenfalls in wasserfreie Säure umgewandelt.

Von den Säuren wird das Hydrat in beträchtlicher Menge aufgenommen und die entstandenen Auflösungen, mit Ausnahme der Auflösung in Salpetersäure (siehe unten), halten sich unverändert. Die Auflösung in Salzsäure, welche das der tellurigen Säure proportionale Chlorid enthält, wird, wenn sie nicht viel freie Salzsäure enthält, durch Verdünnen mit Wasser gefällt, indem sich tellurige Säure abscheidet. — Die ätzenden und kohlensauren Alkalien fällen daraus ebenfalls tellurige Säure, welche sich aber im Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöst. — Schwefelwasserstoff giebt in derselben einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, ebenso Schwefelammonium in einer neutralisirten Auflösung; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Schwefelammonium sehr leicht auf. — Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien scheiden metallisches Tellur als schwarzen Niederschlag ab und metallisches Zink fällt ebenfalls Tellurmetall.

Die ätzenden und die kohlensauren Alkalien lösen die "tellurige Säure leicht auf, die letzteren, indem sie theilweis in zweifach Kohlensäure-Salze verwandelt werden. Es ist diese tellurige Säure, welche in den tellurigsauren Salzen die Rolle der Säure spielt, und sie ist es auch, welche in einigen Verbindungen, die die tellurige Säure, wie die Vanadsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure, mit den stärkeren Säuren bildet, als Base fungirt.

Die wasserfreie Säure wird auf verschiedene Weise erhalten. Schon vorhin wurde angeführt, dass sie sich aus der wässerigen Auflösung des Hydrats beim Erwärmen auf 40° C. ausscheidet und beim Trocknen des Hydrats in der Wärme entsteht. — Aus der Auflösung des Hydrats in Salpetersäure scheidet sich nach einigen Stunden, oder wenn man sie erwärmt, nach ohngefähr funfzehn Minuten, ebenfalls wasserfreie Säure aus. Erfolgt die Ausscheidung langsam, so bildet die Säure eine feinkörnige krystallinische Masse, in welcher mittelst des Mikroskopes Octaëder zu erkennen sind. — Verdünnt man eine kochendheisse Auflösung von Tellursuperchlorür in Salzsäure mit kochendem Wasser, so erhält man die Säure beim Erkalten, in grösseren, mit blossen Augen erkennbaren Octaëdern. — Die wasserfreie Säure ist es, natürlich auch, welche bei dem Verbrennen des Tellurs gebildet wird.

Die wasserfreie tellurige Säure, "tellurige Säure Berzelius', besitzt anfangs keinen Geschmack, nachher aber schmeckt sie unangenehm metallisch. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier nicht, oder doch erst nach einiger Zeit. Von Wasser wird sie nur in sehr geringer Menge aufgelöst, und die Auflösung zeigt keine saure Reaction. Säuren wirken nur wenig auf dieselbe, ebenso lösen Ammoniak und kohlensaure Alkalien nur wenig auf, wenn sie nicht lange damit gekocht werden, Kalilauge und Natronlauge lösen sie aber sogleich auf. Beim Erhitzen wird sie citrongelb, beim Erkalten wieder farblos; bei anfangender Glühhitze schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu

einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist weniger flüchtig als das Tellurmetall, kann in bedeckten Tiegeln ohne bemerkbaren Verlust geschmolzen werden, sublimirt aber in einem Luftstrome. Auf Kohle oder mit Kohle geschmolzen, wird sie leicht reducirt. Es ist auf nassem Wege noch kein Salz dargestellt worden, in welchem $_a$tellurige Säure angenommen werden müsste, aber es ist wahrscheinlich, dass dergleichen Salze existiren, dass die Tellursäure in ihren beiden Modificationen verschiedene Arten von Salzen giebt (Berzelius).

Die Salze der tellurigen Säure sind theils neutrale, theils zweifach saure, theils vierfach saure. Die neutralen und zweifach sauren Salze der Alkalien sind auflöslich in Wasser, die Salze der alkalischen Erden sind wenig auflöslich, die der übrigen Basen unlöslich in Wasser. Salzsäure löst die Salze meistentheils auf. Die Auflösung besitzt eine gelbe Farbe und giebt beim Erhitzen nicht Chlor aus (Unterscheidung der tellurigen Säure von der Tellursäure); ist die Menge der zur Auflösung benutzten Salzsäure nicht gross, so scheidet sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, tellurige Säure als Hydrat aus. Ein Zusatz von Weinsäure verhindert diese Ausscheidung.

Tellurigsaures Kali. — Beim Zusammenschmelzen der tellurigen Säure mit kohlensaurem Kali wird für jedes Aequivalent der ersteren ein Aequivalent Kohlensäure ausgetrieben, indem neutrales tellurigsaures Kali: KaO, TeO_2 gebildet wird, welches man daher durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von telluriger Säure und kohlensaurem Kali darstellen kann. Dies Salz schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem Gewebe von grösseren und regelmässigen Krystallen. Kaltes Wasser löst es langsam, warmes Wasser schneller, die Auflösung reagirt und schmeckt alkalisch und wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. — Zweifach tellurigsaures Kali kann, wie das neutrale Salz, durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. telluriger Säure mit 1 Aeq. kohlensaurem Kali, erhalten werden. Es schmilzt ziemlich leicht, krystallisirt beim Erstarren. Kochendes Wasser löst es vollständig, beim Erkalten aber scheidet sich ein körniges Salz aus, welches vierfach tellurigsaures Kali ist ($KaO, 4TeO_2 + 4HO$); kaltes Wasser zersetzt es sofort auf diese Weise. — Das vierfach tellurigsaure Kali kann auch noch dadurch bereitet werden, dass man geschmolzene und gepulverte $_a$tellurige Säure einige Zeit lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht, die Auflösung siedendheiss filtrirt und erkalten lässt. Es scheidet sich hierbei in Krystallkörnern aus. Von kaltem Wasser wird es nicht unverändert wieder aufgelöst, sondern es wird dadurch zerlegt, es löst sich nämlich neutrales und zweifach saures Salz auf, und tellurige Säure (Hydrat) bleibt zurück; beim Kochen mit Wasser hinterbleibt $_a$tellurige Säure.

Die Natronsalze der tellurigen Säure sind den Kalisalzen ähnlich; das krystallisirte vierfach saure Salz enthält aber 5 Aeq. Wasser (Berzelius).

Tellurigsaures Ammon. — Aus der Lösung des Hydrats der tellurigen Säure in Ammoniakflüssigheit lässt sich ein neutrales Salz nicht erhalten. — **Vierfach tellurigsaures Ammon** fällt nieder, wenn man zu einer warmen Auflösung des Hydrats der tellurigen Säure in kohlensaurem Ammon etwas Salmiak giebt. Es ist nach der Formel: $AmO, 4TeO_2 + 4HO$, also dem Kalisalze analog zusammengesetzt.

Die Tellurigsäure-Salze der übrigen Basen können entweder durch wechselseitige Zersetzung der Alkalisalze und der Salze der betreffenden Basen erhalten, oder wie die Alkalisalze auf die Weise dargestellt werden, dass man die tellurige Säure mit den Basen oder mit deren Kohlensäure-Salzen zusammenschmilzt. So lassen sich das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-Salz u. s. w. darstellen.

Tellursäure. Formel: TeO_3. Aequivalent: 88,2 oder 1102,5. In 100: Tellur 72,78, Sauerstoff 27,22.

Auch die Tellursäure zeigt, wie die tellurige Säure, ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem sie wasserfrei ist, oder sich im Hydratzustande befindet. Berzelius unterscheidet deshalb zwei Modificationen der Säure und nennt die wasserhaltige Säure: $_b$Tellursäure, die wasserfreie: $_a$Tellursäure. Beide Modificationen geben verschiedene Salze.

Zur Darstellung der Tellursäure empfiehlt Berzelius den folgenden Weg. Man schmilzt $_a$tellurige Säure mit dem gleichen Gewichte kohlensauren Kalis oder Natrons, löst die Masse in Wasser auf, fügt noch das gleiche Gewicht Kalihydrat hinzu und leitet in diese Auflösung Chlorgas, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst hat, überhaupt bis die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt ist. Hierauf fällt man durch Zusatz von ein wenig Chlorbarium die Schwefelsäure und Selensäure, welche sich in derselben finden, wenn das Tellur Schwefel und Selen enthielt, filtrirt, übersättigt mit Ammoniak und setzt so lange von einer Auflösung von Chlorbarium hinzu, als noch ein Niederschlag von tellursaurem Baryt entsteht. Nachdem derselbe körnig geworden, sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn. Vier Theile des so erhaltenen trocknen Barytsalzes werden nun mit einem Gemische aus 1 Thl. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser bis zur vollständigen, leicht erfolgenden Zersetzung digerirt; die Auflösung wird abfiltrirt und durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt, worauf man durch freiwillige Verdunstung Krystalle von Tellursäure sich bilden lässt. Um dieselben von etwa anhängender, überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu befreien, werden sie zerrieben, mit Alkohol abgewaschen, dann wieder aufgelöst und zur Krystallisation gebracht.

Die so erhaltene Tellursäure bildet grosse, sechsseitige, prismatische wasserhaltige Krystalle nach der Formel: $TeO_3 . 3HO$ zusammengesetzt, die aus einer warmen concentrirten Auflösung und beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält, regelmässiger aber kürzer sich abscheiden. Sie besitzt keinen sauren, sondern einen metallischen Geschmack, welcher dem des salpetersauren Silberoxyds

gleicht, und scheint wirklich nur eine schwache Säure zu sein, da sie Lackmuspapier zwar röthet, aber doch wenig bemerkbar, wenn ihre Auflösung verdünnt ist. Von kaltem Wasser wird sie in beträchtlicher Menge, aber nur langsam aufgelöst, kochendes Wasser nimmt sie in jeder Menge auf. Alkohol löst sie nicht oder doch nur wenig, Weingeist löst sie um so reichlicher, je wasserhaltiger derselbe ist. Säuren und Alkalien lösen sie ebenfalls.

Wird die krystallisirte Tellursäure bis etwas über 100° C. erwärmt, so verliert sie durch Verwittern, unter Beibehaltung der Form, 2 Aeq. Wasser von den 3 Aeq., welche sie enthält. Sie scheint nun in Wasser völlig unlöslich geworden zu sein, löst sich aber doch bei längerer Einwirkung und besonders bei Siedhitze, zwar langsam, aber vollständig wieder auf und findet sich nicht permanent verändert. Erhitzt man die Säure noch stärker, jedoch nicht bis zum Glühen, so entweicht auch das letzte Aequivalent Wasser und es bleibt eine schön pomeranzengelbe Masse zurück, welche noch die Form der Krystalle zeigt, und zwar besonders schön, wenn man zum Erhitzen eine Gruppe kleiner Krystalle nahm. Diese wasserfreie Tellursäure oder $_a$Tellursäure ist durch ihre Indifferenz gegen chemische Agentien ausgezeichnet. Sie wird nämlich weder von kaltem noch kochendem Wasser, noch von kalter Salzsäure, noch von kalter und heisser Salpetersäure und Kalilauge aufgelöst. Aus der letzteren nimmt sie indess Kali auf und wenn dieselbe höchst concentrirt ist, wird sie davon beim Kochen in $_b$Tellursäure verwandelt und aufgelöst. Bei anhaltender Digestion wird sie von Salzsäure unter Entwickelung von Chlor aufgelöst; die Auflösung enthält tellurige Säure. Bei einer Temperatur, welche nur wenig höher ist als die, bei welcher aus der wasserhaltigen Säure das Wasser vollständig entweicht, giebt sie Sauerstoff aus, mit Hinterlassung von pulverförmiger telluriger Säure.

Die **Tellursäure** verbindet sich in denselben Verhälnissen mit den Basen, in denen die tellurige Säure Verbindungen damit eingeht, sie bildet nämlich neutrale, zweifach saure und vierfach saure Salze. Mehrere Tellursäure-Salze existiren in zwei Modificationen, nämlich in einer farblosen, in Wasser oder doch in Säuren auflöslichen und in einer, gewöhnlich gelben, in Wasser und Säuren unlöslichen Modification. In der letzten Modification sind die Salze wasserfrei, und man kann daher $_a$Tellursäure, welche. wie oben erwähnt, ebenfalls gelb ist, in denselben annehmen. Die gewöhnlichen Salze der Alkalien, die $_b$tellursauren Alkalien, sind in Wasser löslich, die der übrigen Basen sind schwerlöslich oder unlöslich in Wasser. Salzsäure löst dieselben zu einer farblosen Lösung, welche sich, ohne Trübung zu erleiden, mit Wasser verdünnen lässt, und welche beim Erhitzen Chlor ausgiebt in Folge der Desoxydation der Tellursäure zu telluriger Säure. Ist nicht zu viel Salzsäure in der Auflösung enthalten, so trübt sich dieselbe, nach dieser Verwandlung, beim Verdünnen mit Wasser. Schwefligsaure Alkalien fällen aus derselben Tellur.

Tellursaures Kali. Das neutrale Salz, das zweifach saure und das vierfach saure, können auf nassem Wege direct, durch Auflösen der erforderlichen Menge von Tellursäurehydrat und kohlensaurem Kali in heissem Wasser dargestellt werden.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, aber schwer löslich in alkalischen Flüssigkeiten und unlöslich in Alkohol. Es bleibt beim Verdunsten der Lösung entweder als gummiähnliche Masse oder als Krystallkruste zurück, entsprechend der Formel: $KaO, TeO_3 + 5 HO$. — Das zweifach saure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem weit löslicher, es scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit als feinwollige Krystallisation aus, schmeckt metallisch, etwas alkalisch, und reagirt alkalisch. Es ist nach der Formel: $KaO, 2 TeO_3 + 4 HO$ zusammengesetzt. — Das vierfach saure Salz, welches man auch durch Vermischen einer Auflösung des zweifach sauren Salzes mit etwas Salpetersäure, oder durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter bei anfangender Rothglühhitze, Auflösen der Masse in Wasser und Zugeben von Salpetersäure zu der Auflösung, darstellen kann, ist in Wasser schwer löslich und entspricht der Formel: $KaO, 4 TeO_3 + 4 HO$. — Ein Antheil des gebundenen Wassers ist in den letzten beiden Salzen ohne Frage basisches Wasser, aber wie viel, hat noch nicht bestimmt werden können.

Das neutrale tellursaure Kali erleidet keine Veränderung seiner Constitution durch Einwirkung der Wärme auf dasselbe, und gleicht in dieser Hinsicht denjenigen dreibasischen Phosphorsäure-Salzen, in denen alle drei Atome Base feuerbeständig sind. Das zweifach tellursaure Kali verliert schon unter der Rothglühhitze das Wasser und wird gelb. Uebergiesst man die rückständige gelbe Masse mit Wasser, so löst sich neutrales tellursaures Kali auf und es bleibt ein gelbes vierfach tellursaures Kali zurück, welches sowohl in Wasser als auch in verdünnten Säuren unlöslich ist, und welches von Berzelius vierfach $_a$tellursaures Kali genannt wird. In dieser Verbindung sind die Elemente durch eine sehr kräftige Verwandtschaft vereinigt und sie entsteht auf mannigfaltige Weise. So wird sie gebildet, wenn man wasserhaltige Tellursäure innig mit einem Kalisalze, z. B. mit Salpeter oder Chlorkalium, mengt und das Gemenge sehr mässig, nämlich bei einer Temperatur erhitzt, welche noch weit von der Glühhitze entfernt sein muss. Ferner entsteht es beim Erhitzen von telluriger Säure mit chlorsaurem Kali oder in einem Strome Chlorgas. Kalihydrat löst das vierfach $_a$tellursaure Kali beim Schmelzen auf, und ebenso Salpetersäure bei lange anhaltender Siedhitze, aber in beiden Fällen findet man die gewöhnliche Tellursäure in Auflösung.

Tellursaures Natron. Die Natronsalze der Tellursäure gleichen im Allgemeinen völlig den entsprechenden Kalisalzen und lassen sich wie diese darstellen.

Tellursaures Lithion. Die Lithionsalze der Tellursäure trocknen alle zu gummiähnlichen Massen ein. Das vierfach saure Salz wird bei 100° C. in ein weisses in Wasser unlösliches Pulver verwandelt, eine

Modification des gewöhnlichen Salzes, bei stärkerem Erhitzen wird es unter Verlust des Wassers gelb.

Tellursaures Ammon. Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in einer ammoniakalischen oder Salmiak enthaltenden Flüssigkeit. Man kann es erhalten, indem man zu einer siedenden Auflösung des neutralen Kalisalzes Salmiak und etwas Ammoniak setzt. Auf gleiche Weise lassen sich mit dem zweifach sauren und vierfach sauren Kalisalze oder Natronsalze das zweifach saure und vierfach saure Ammon darstellen. Das erstere scheidet sich als klebrige Masse aus, das zweite in sehr schwer löslichen Flocken. Verdunstet eine Lösung des neutralen Salzes, so bildet sich ebenfalls vierfach saures Salz.

Tellursaure Baryterde. Die Barytsalze der Tellursäure werden sämmtlich durch wechselseitige Zersetzung erhalten. Das neutrale Salz scheidet sich als voluminöser Niederschlag aus, der aber bald zusammensinkt und schwer wird, und nach dem Trocknen ein weisses Mehl bildet. Es entspricht der Formel: $BaO, TeO_3 + 3\,HO$ und löst sich in dem Maasse in Wasser, dass es aus den verdünnten gemischten Lösungen nicht niederfällt. — Das zweifach saure Salz bildet eine voluminöse, flockige, nicht zusammenfallende Masse, und ist in Wasser löslicher als das vorige Salz. Es enthält ebenfalls 3 Aeq. Wasser. Das vierfach saure Salz ist noch voluminöser und löslicher, wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber wieder weiss.

Tellursaurer Strontian und Kalk sind unlösliche weisse Niederschläge. Tellursaure Magnesia ist etwas auflöslicher. Tellursaure Thonerde und Zirconerde sind unlösliche weisse Niederschläge. Auch die Salze der schweren Metalloxyde sind unlösliche Niederschläge.

Verbindungen mit Schwefel.

Tellur und Schwefel lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Geringe Mengen von Tellur ertheilen dem Schwefel eine rothe Farbe. Die Verbindungen des Tellurs mit Schwefel sind der tellurigen Säure und der Tellursäure proportional zusammengesetzt.

Tellursupersulfür (telluriges Sulfid, Berzelius), TeS_2, wird als brauner Niederschlag erhalten, wenn man durch eine Auflösung der tellurigen Säure Schwefelwasserstoffgas leitet. Es ist eine Sulfosäure, welche sich in Sulfhydraten unter Entweichen von Schwefelwasserstoff auflöst, indem Sulfotellurite sich bilden.

Tellursupersulfid (Tellursulfid, Berzelius) TeS_3, scheidet sich sehr langsam aus, wenn man eine mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Lösung der Tellursäure in einer verschlossenen Flasche längere Zeit an einer warmen Stelle stehen lässt. Es überzieht die Wand der Flasche mit einer metallglänzenden Schicht, die sich in Flittern ablöst (Berzelius).

Verbindungen mit den Halogenen.

Es sind zwei Verbindungen des Tellurs mit Chlor bekannt, das Tellurchlorid, TeCl, für welches also die proportionale Sauerstoffverbindung noch nicht dargestellt ist, und das Tellursuperchlorür, $TeCl_2$, welches der tellurigen Säure entspricht. Die mit der Tellursäure correspondirende Chlorverbindung hat noch nicht erhalten werden können.

Tellursuperchlorür (Tellurchlorid, Berzelius): $TeCl_2$, (In 100: Tellur 47,52, Chlor 52,48) wird erhalten durch gelindes Erhitzen von metallischem Tellur in einem Strome Chlorgas, bis eine dunkelgelbe klare Flüssigkeit entstanden ist. Beim Erkalten wird dieselbe hellgelb und im Moment des Erstarrens krystallisirt sie zu einer weissen Masse. Das Tellursuperchlorür ist nicht sehr flüchtig, zerfliesst an der Luft äusserst leicht und wird von kaltem Wasser, unter Abscheidung von basischem Salze und von wasserhaltiger telluriger Säure zersetzt. Kochendes Wasser löst es auf; aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten wasserhaltige tellurige Säure. Verdünnte Salzsäure nimmt es unverändert auf.

Die Auflösung der tellurigen Säure in Salzsäure kann als eine Auflösung dieses Chlorids betrachtet werden. Sie ist gelb und giebt, wenn sie nicht sehr sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag von telluriger Säure (siehe oben S. 455). — Vermischt man die Auflösung des Tellurchlorids mit Chlorkalium oder Chlorammonium, so erhält man beim Verdampfen ein Doppelsalz in citrongelben Octaëdern.

Tellurchlorid (Tellurchlorür, Berzelius): TeCl, in 100: Tellur 64,43, Chlor 35,57), destillirt beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Theilen Tellursuperchlorür und fein gepulvertem metallischen Tellur in einer Retorte über. Es ist schwarz, erdig auf dem Bruche, leicht schmelzbar und flüchtiger als das Superchlorür. Der Dampf desselben ist purpurfarben, so lange das Gefäss, in welchem es destillirt wird, noch Luft enthält, später ist er gelb. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, durch Wasser wird es unter Bildung von telluriger Säure milchweiss; Salzsäure zerlegt es, scheidet nämlich die Hälfte des Tellurs in metallischem Zustande ab und löst tellurige Säure, woraus sich seine Zusammensetzung ergiebt. Es lässt sich mit Tellur und mit Tellursuperchlorür in allen Verhältnissen zusammenschmelzen (H. Rose).

Tellursuperbromür (Tellurbromid), $TeBr_2$. — Dies Bromid wird durch Auflösen von feingepulvertem Tellur in erkaltetem Brom und Abdampfen des überschüssigen Broms im Wasserbade dargestellt. Es ist starr, brandgelb, schmilzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und lässt sich sublimiren. Wenig Wasser löst es unverändert zu einer gelben Auflösung, die beim Verdünnen farblos wird, indem es dann in tellurige Säure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Die Lösung des Superbromürs in Wasser liefert, über Schwefelsäure verdunstet, wasserhaltiges Superbromür in rubinrothen Krystallen. Während daher viel Wasser das Superbromür in Bromwasserstoffsäure

und tellurige Säure zersetzt, deren Auflösung farblos ist, zersetzen sich beim Concentriren der Flüssigkeit die Bromwasserstoffsäure und tellurige Säure wieder zu Tellursuperbromür und Wasser, und die Lösung färbt sich gelb. Ein Kalium-Tellurbromid kann in grossen zinnoberrothen Krystallen erhalten werden.

Tellurbromid (Tellurbromür). — TeBr. Ist wie das Chlorid darzustellen und gleicht diesem völlig.

Jodtellur. Mit Jod lässt sich das Tellur in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Bei sehr gelindem Erhitzen eines Gemenges aus Jod und Tellur verflüchtigt sich das überschüssig vorhandene Jod und es bleibt Tellurjodid (Jodür), TeJ, zurück. Dasselbe ist glänzend schwarz, schmelzbar, in krystallinischen Flocken sublimirbar. Wasser wirkt nicht darauf. — Tellursuperjodür (Jodid), TeJ_2, wird durch Digestion von fein gepulverter telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Es bildet zarte, schwarze, abschmutzende Körner, und ist sehr leicht zersetzbar. Mit kochendem Wasser übergossen, entsteht eine dunkelbraune Auflösung und ein graubraunes basisches Jodid bleibt ungelöst. Aus einer Auflösung des Superjodürs in Jodwasserstoffsäure können, beim Verdampfen über Schwefelsäure und Kalk, metallglänzende Prismen erhalten werden, wahrscheinlich eine Verbindung der beiden Körper. — Sättigt man die Auflösung des Superjodürs in Jodwasserstoffsäure mit einem Alkali, so schiessen bei freiwilligem Verdunsten Doppelsalze in eisengrauen metallglänzenden Krystallen an. Das trockne Superjodür lässt sich aber nur sehr schwer in den Auflösungen der Alkalimetalljodüre auflösen. — Tellursäure löst sich mit brauner Farbe in Jodwasserstoffsäure; man kann annehmen, dass diese Lösung das Superjodid: TeJ_3 enthalte.

Fluortellur. Die Auflösung der tellurigen Säure in Fluorwasserstoffsäure enthält das Superfluorür: $TeFl_2$. Die Auflösung, im Wasserbade verdampft, giebt einen farblosen Syrup, aus welchem sich beim Erkalten milchweisse Wärzchen absetzen, wahrscheinlich ein basisches Salz.

Verbindungen mit Metallen.

Tellurete und Telluride (Tellurmetalle). Die Aehnlichkeit zwischen Tellur und Schwefel zeigt sich besonders auch in den Verbindungen, welche diese Körper mit den Metallen eingehen. Wie nämlich der Schwefel mit den Metallen Verbindungen bildet, welche sich als Basen oder Säuren verhalten, nämlich Sulfurete und Sulfide (Sulfobasen und Sulfosäuren), so giebt auch das Tellur mit den Metallen Verbindungen, welche die Rolle von Basen oder Säuren spielen, und welche Tellurete und Telluride (Tellurobasen und Tellurosäuren) genannt werden. Die Salze, welche die Tellurete mit den Telluriden bilden, müssen den Namen Tellurosalze erhalten. Berzelius, welchem wir die Kenntniss dieser Classe von Verbindungen verdanken, bezeichnet in denselben das

Atom Tellur durch ein über das positivere Metall gesetztes Kreuz (+). Wie also nach Berzelius: $\overset{\cdot}{Ka}$ Kaliumoxyd, und $\overset{,}{Ka}$ Kaliumsulfuret bedeutet, so bedeutet $\overset{+}{Ka}$ Kaliumtelluret.

Kalium und Tellur verbinden sich, nach Davy, unter Feuererscheinung. Durch Erhitzen von telluriger Säure, Kohle und Kali oder kohlensaurem Kali (verkohltem Weinstein) entsteht eine Masse, welche sich, bei gehörigem Verhältnisse der Körper, mit purpurrother Farbe in Wasser vollständig und ohne Gasentwickelung auflöst. In dieser Auflösung ist, nach Berzelius, Kaliumquatertelluret ($KaTe_4$) enthalten. An der Luft bedeckt sich diese Auflösung nach wenigen Minuten mit einer Haut von Tellur, und schon in kurzer Zeit wird alles Tellur ausgefällt, indem das Kalium oxydirt wird (siehe oben Seite 450). Auf nassem Wege kann das Kaliumtelluret durch Sättigen der Sauerstoffbase mit Tellurwasserstoffgas und Hinzufügen einer kleinen Menge des Hydrats der Base erhalten werden. Salzsäure entwickelt aus den Verbindungen Tellurwasserstoff.

Telluraluminium ist von Wöhler durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Tellur als eine schwarze metallglänzende gesinterte spröde Masse erhalten worden, die, in Wasser geworfen, mit Heftigkeit Tellurwasserstoff entwickelt. Erhitzt man die beiden Elemente in Pulverform, so erfolgt die Vereinigung unter heftiger Reaction und Feuererscheinung, so dass die Masse aus dem Gefässe geschleudert wird.

Tellureisen kann durch Erhitzen von tellurigsaurem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas oder wie Tellurzink und Tellurzinn durch Zusammenschmelzen des Metalls mit Tellur erhalten werden.

Verbindung mit Wasserstoff.

Tellurwasserstoff; Wasserstofftellurid. Formel: HTe. — In 100: Wasserstoff 1,542, Tellur 98,458.

Wenn man Tellureisen oder Tellurzink und Tellurzinn, oder aber die Verbindung des Tellurs mit einem Alkalimetalle, in einem Gasentbindungsapparate mit Wasser und Salzsäure übergiesst, so entweicht ein farbloses Gas, welches Tellurwasserstoffgas ist. Dasselbe gleicht ganz dem Schwefelwasserstoffgase, riecht nämlich genau wie dieses, löst sich in Wasser auf, wird sowohl für sich als auch in dieser Lösung durch den Sauerstoff der Luft, unter Abscheidung von Tellur, zersetzt, fällt aus den Auflösungen der Metallsalze unlösliche Tellurmetalle, und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden auflösliche Tellurete.

Ueber die Wirkung der Tellurverbindungen, namentlich der tellurigen Säure und des tellurigsauren Kalis, auf den Organismus sind in unserer Zeit Versuche von Hansen angestellt worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, Seite 208). Der Athem erhält nach dem Einnehmen geringer Mengen dieser Tellurverbindungen einen knoblauch-

artigen Geruch, der dem Geruche des Telluräthyls gleicht, und denselben Geruch zeigen auch die Secretionen, so der Harn und der Schweiss. Der Mageninhalt und die festen Excremente erscheinen schwarz gefärbt, wahrscheinlich durch reducirtes Tellur. Es zeigen sich gastrische Beschwerden, Erbrechen, Kolik, und nach grossen Mengen Substanz erfolgt der Tod.

Metalle, welche mit Phosphor isomorph sind.

Arsen.

Zeichen: As. — Aequivalent 75 oder 937,5 (nach Pelouze's Analyse des Arsensuperchlorürs). Specif. Gewicht des Dampfes 10,366 oder 9,375. — Aequivalentvolumen und Atomvolumen 1. — Berzelius setzt, wie bei dem Phosphor, 1 Aeq. Arsen = 2 At. Arsen; darnach ist das Atomgewicht 37,5 oder 468,75, das Atomvolumen $^1/_2$.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel und die arsenige Säure, der weisse Arsenik, waren schon in den ältesten Zeiten bekannt. Aristoteles erwähnt des Schwefelarsens unter dem Namen Sandarach; Dioscorides gebraucht schon den Namen Arsenicon. Im Jahre 1694 stellte Schröder und im Jahre 1733 Brand das metallische Arsen aus der arsenigen Säure dar.

Das Arsen kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Es findet sich gediegen, namentlich im böhmischen und sächsischen Erzgebirge, in der metallführenden Gangformation, gewöhnlich in, durch Angelaufensein schwarzgrauen, nierenförmigen, kugelförmigen Massen mit schaliger Absonderung, und führt in dieser Form auch die Namen: Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt. Es vererzt die Metalle, wie es der Schwefel thut, mit denselben Arsenmetalle bildend, und häufig kommen Arsenmetalle mit Schwefelmetallen verbunden vor. Schon früher ist Gelegenheit gewesen, Verbindungen dieser Art anzuführen; so beim Kobalt, den Speisskobalt: $CoAs$, und den Glanzkobalt: $CoAs, CoS_2$; beim Nickel den Kupfernickel: Ni_2As; beim Kupfer die Fahlerze; andere Verbindungen ähnlicher Art sind später zu erwähnen (siehe Silber). Unter den Erzen des Arsens, welche nur auf Arsen oder Arsenverbindungen verarbeitet werden, ist das bemerkenswertheste der Arsenkies (Arsenikkies), die Verbindung von Arseneisen und Schwefeleisen: $FeAs, FeS_2$, das ebenfalls vorzüglich im Erzgebirge, auch in Schlesien vorkommt. Ausserdem sind noch zu erwähnen das Arseneisen (Arsenikalkies): $FeAs$ und Fe_4As (Scheerer); das Rauschgelb oder Operment: AsS_3; der Realgar oder Sandarach: AsS_2. — Arsensäure-Salze finden sich als secundäres Erzeugniss häufig da, wo andere arsenhaltige Erze brechen, und in neuester Zeit hat Walchner und haben nach ihm viele andere Chemiker geringe Mengen von Arsensäure-Verbindungen in

Eisenerzen, in den Ochern der Eisenquellen und in der Ackererde nachgewiesen, so dass das Arsen in der That zu den verbreitetsten Elementen gezählt werden kann.

Das in den Handel kommende metallische Arsen ist entweder das gediegene Arsen, der Scherbenkobalt, oder aber es ist das aus dem Arsenkiese, durch Erhitzen desselben in quer durch einen Ofen liegenden Thonröhren, verflüchtigte und in passenden Vorlageröhren verdichtete Arsen, welches eine bröckliche, aus glänzenden gröberen Metallflittern bestehende Masse darstellt, und welches von den Pharmaceuten gewöhnlich Cobaltum genannt und in den Apotheken unter dem Namen Fliegenstein verkauft wird.

Zur Darstellung des reinen Arsens sublimirt man am besten das käufliche Arsen in einer Retorte, einem Kolben oder einem gewöhnlichen Medicinglase. Man findet das Arsen, nach dem Zerbrechen des Gefässes, im oberen Theile desselben als eine Kruste von glänzenden blätterigen Krystallen. Am schönsten werden diese erhalten, wenn man das Glas mit dem käuflichen Arsen in einem Tiegel bis zur Hälfte mit Sand umschüttet, den Tiegel dann erhitzt und, sobald die Sublimation beginnt, einen zweiten Tiegel darüber stürzt. Erhitzt man dann noch einige Zeit und lässt man hierauf sehr langsam erkalten, so bilden sich ausgezeichnete Krystalle. — Man kann auch ein Gemenge von arseniger Säure und Kohle oder schwarzem Fluss (geglühtem Weinstein) der Sublimation unterwerfen, aber es entweicht hier vor der Reduction eine bedeutende Menge der arsenigen Säure (Bette).

Das Arsen besitzt eine stahlgraue Farbe und einen starken Metallglanz. Es krystallisirt leicht, aber nur selten ist die Form der Krystalle erkennbar; sie ist ein spitzes Rhomboëder. Es ist sehr spröde. Sein specif. Gewicht ist 5,96. Bei dunkler Rothglühhitze verflüchtigt es sich unter gewöhnlichem Drucke, ohne vorher zu schmelzen; unter grösserem Drucke, z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre, lässt es sich schmelzen. Sein Dampf ist farblos und hat das specif. Gewicht: 10,37, so dass also das Aequivalentvolumen 1 Vol. ist. Der Dampf riecht äusserst stark und charakteristisch, dem Knoblauch ähnlich (in Folge der Bildung von Suboxyd?).

Wird eine kleine Menge des Metalls in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entsteht ein dunkelbraunschwarzes spiegelglänzendes Sublimat (Arsenspiegel). Als solches spiegelglänzendes Sublimat tritt das Arsen auch auf, wenn es in der Glasröhre aus einer Verbindung, durch Glühen derselben mit einem reducirenden Körper abgeschieden wird.

An der Luft hält sich das Arsen bald unverändert, bald verliert es seinen Glanz und wird grauschwarz, in Folge der Bildung eines Suboxyds. In trockner Luft bleibt es, nach v. Bonsdorf, unverändert glänzend, während es in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft, besonders bei 30 bis 40° C., rasch schwarz wird. Mit lufthaltigem Wasser angefeuchtet,

bildet sich allmälig arsenige Säure, woraus sich die Anwendung des metallischen Arsens als Fliegengift erklärt. Beim Erhitzen unter Zutritt der Luft oxydirt es sich zu arseniger Säure, welche verdampft und deren Dampf an kalten Gegenständen zu Krystallen, welche Octaëder sind, verdichtet wird.

Salzsäure wirkt bei Ausschluss der Luft nicht auf das Arsen, bei Zutritt der Luft entsteht eine geringe Menge von Superchlorür. Verdünnte Schwefelsäure wirkt ebenfalls nicht darauf; concentrirte Schwefelsäure oxydirt es zu arseniger Säure, indem schweflige Säure entweicht; Salpetersäure oxydirt es mit Heftigkeit zu arseniger Säure und Arsensäure, dasselbe thut Königswasser.

Mit den Metallen verbindet sich das Arsen meist leicht direct zu Arsenmetallen. Wird es mit den Hydraten der Alkalien zusammen geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Metalloxyds und des Wassers, es wird Wasserstoff frei und es bildet sich arsenigsaures Metalloxyd und Arsenmetall. Salpeter und chlorsaures Kali oxydiren es beim Schmelzen mit grosser Heftigkeit, es entsteht arsensaures Kali; ein Gemenge von Arsen mit chlorsaurem Kali kann schon durch einen Schlag zum Verpuffen gebracht werden. Einige fette Oele lösen das Arsen beim Erhitzen auf.

Aus den angeführten Eigenschaften des Arsens, zu denen noch die Unfähigkeit, mit Sauerstoff ein basisches Oxyd zu bilden, kommt, ergiebt sich, dass dasselbe zu den Elementen gehört, bei denen man zweifelhaft sein kann, ob sie in die Classe der Metalle oder Nichtmetalle zu stellen sind. Es gleicht auf der einen Seite dem Phosphor und schliesst sich auf der anderen Seite an das Tellur und Antimon an.

Verbindungen des Arsens.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind drei Oxydationsstufen des Arsens bekannt, das Suboxyd, die arsenige Säure, AsO_3, und die Arsensäure, AsO_5.

Das Suboxyd ist die grauschwarze Substanz, in welche sich manches metallische Arsen (unter noch nicht gekannten Umständen sehr rasch) beim Liegen an der Luft verwandelt. Der braune obere Theil des Sublimats, welchen man bei der Sublimation des Arsens in lufthaltigen Röhren u. s. w. stets bemerkt, wird ebenfalls für dies Suboxyd gehalten, und von dessen Bildung soll der Geruch des sich an der Luft verflüchtigenden Arsens abhängig sein. Beim Erhitzen zerfällt das Suboxyd in arsenige Säure und in Arsen, von denen die erstere zuerst sublimirt. Selbst verdünnte Säuren zerlegen es ebenfalls, sie nehmen arsenige Säure auf und lassen Arsen zurück. Eben so löst Ammoniakflüssigkeit daraus arsenige Säure auf.

Arsenige Säure. Formel: AsO_3. Aequivalent: 99 oder 1237,5. — In 100: Arsen 75,75, Sauerstoff 24,25.

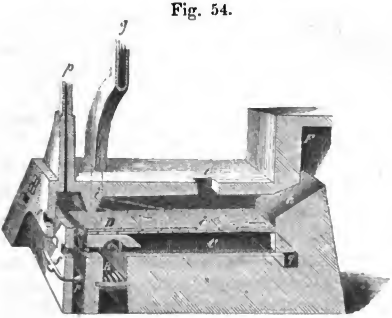
Diese Verbindung des Arsens mit Sauerstoff ist unter den Namen weisser Arsenik und Rattengift sehr bekannt. Sie wird, ausser zu einigen technischen Zwecken, vorzüglich zum Vergiften des Ungeziefers, besonders der Ratten und Mäuse, benutzt, dient auch, weil sie das dem Publikum am leichtesten zugängliche Gift ist, leider nicht selten zu Selbstvergiftungen und wegen ihrer Farblosigkeit, Geruchlosigkeit und des geringen, in Speisen u. s. w. kaum wahrnehmbaren Geschmacks, als gewöhnlichstes Material zum Verbrechen des Giftmordes, und hat aus derselben Ursache und weil sie sehr häufig in Vermischung mit Mehl oder Zucker als Rattengift angewandt wird, nicht selten Vergiftungen durch Unvorsichtigkeit herbeigeführt.

Arsenige Säure bildet sich, wenn Arsen oder arsenhaltige Erze bei Luftzutritt erhitzt (geröstet) werden.

Die im Handel vorkommende arsenige Säure wird theilweis gleichsam als Nebenproduct, beim Rösten der Kobalt-, Nickel- und Zinn-Erze gewonnen, indem man die von den Erzen abziehenden Dämpfe, zur Condensation der arsenigen Säure, in Canäle oder Kammern (Giftfänge) leitet. Der grössere Theil aber wird durch Rösten von Arseneisen und Arsenkies, namentlich in Schlesien, bereitet. Man bringt die Erze, als Schlich, auf die Sohle eines Ofens, welche von unten durch Flammenfeuer erhitzt wird, lässt, unter Umrühren des Erzes, einen Luftstrom über dasselbe ziehen und condensirt die entweichenden Dämpfe der arsenigen Säure in einem, mit zahreichen Abtheilungen (Kammern) versehenen Gebäude, in dem Giftthurme.

Fig. 54 und 55 zeigt die Einrichtung des Röstofens zu Reichenstein in Schlesien. *D* ist die aus Thonplatten bestehende Röstplatte. Die Flamme und Feuergase des auf dem Roste *B* verbrennenden Heizmaterials gehen in Zügen unter der Platte hin, erhitzen diese, treten aus den Zügen in den Quercanal *q*, aus diesen in die beiden, schräg nach vorn zu aufsteigenden Canäle *i* (von denen in der Abbildung nur einer sichtbar), welche in die beiden krummen Canäle *E* münden, die sich zu dem geraden Schornstein *g* vereinigen. Der Schlich wird durch die Oeffnung *e* auf die Röstplatte geschüttet, auf dieser ausgebreitet und während des Erhitzens umgekrückt. Um dies bequem

Fig. 54.



bewerkstelligen zu können, befindet sich vor der schlitzförmigen Oeffnung *s*, durch welche die Luft zu dem Erze auf der Platte tritt, die Rolle *l*, über welche der Stiel der Krücke läuft. Damit nicht die Dämpfe aus der Oeffnung herausschlagen können, ist vor der Röstplatte der Abzugschornstein *p* vorhanden. Durch *h* und *F* treten die flüchtigen Röstproducte in die Kammern des Giftthurms. Sobald der Röstprocess beendet ist, zieht man vorn am Ofen den Schieber *f* auf und harkt die Rückstände von der Röstplatte in den vor derselben befindlichen Spalt *n*, wo sie in einen mit Wasser gefüllten Raum fallen.

Fig. 55.

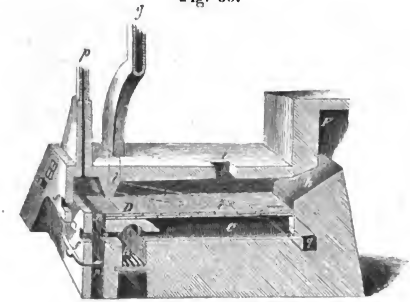
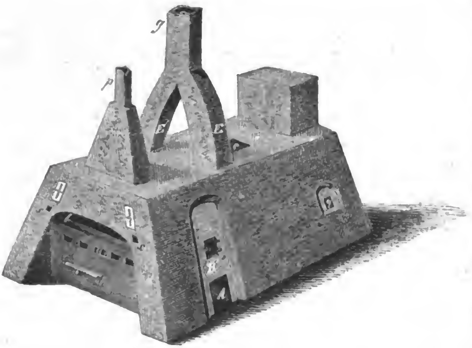


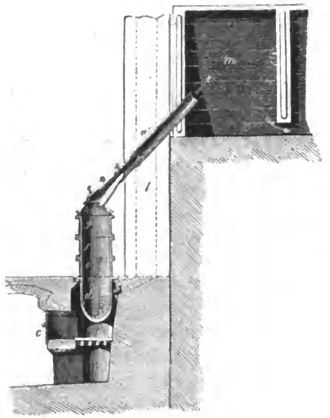
Fig. 56.



Man erhält die arsenige Säure in den Kammern in Gestalt eines weissen Pulvers, welches Arsenikmehl oder Giftmehl genannt wird. Um sie zu reinigen und um ihr die Gestalt zu geben, welche sie im Handel besitzt, muss sie raffinirt, das heisst nochmals sublimirt und zwar auf die Weise sublimirt werden, dass das Sublimat sich erweicht, und zu einer glasigen Masse zusammenbäckt. Man giebt das Arsenikmehl in eiserne Kessel, unter denen sich eine Feuerung befindet, setzt auf die Kessel mehrere eiserne cylindrische Aufsätze (Trommeln), und auf diese eiserne Hauben mit Abzugsröhren, welche in Kammern münden. Fig. 57 zeigt die Einrichtung. Nach beendeter Sublimation findet sich die arsenige Säure in den eisernen Aufsätzen als zusammenhängende Masse. War die Temperatur zu hoch, so entweicht viel derselben in Dampfgestalt durch die Abzugsröhren und verdichtet sich in den Kammern wieder zu Arsenikmehl.

Die auf angegebene Weise sublimirte arsenige Säure ist unmittelbar nach der Sublimation ein durchsichtiges farbloses oder sehr schwach gelbliches Glas, ist nämlich amorphe arsenige Säure. Mit der Zeit wird dieselbe, und zwar vom Aeusseren der Stücke nach dem Inneren zu, porzellanartig, undurchsichtig milchweiss, indem sie sich in krystallinische arsenige Säure umwandelt. Das specifische Gewicht der glasigen arsenigen Säure ist 3,7385, das der undurchsichgen Säure 3,699 (Guibourt).

Fig. 57.



Bei ohngefähr 200°C. verflüchtigt sich die arsenige Säure und zwar die amorphe, indem sie zuvor erweicht oder schmilzt. Der Dampf derselben ist farblos und besitzt keinen Geruch. Das specifische Gewicht des Dampfes beträgt ohngefähr 13,000 (Mitscherlich), so dass also in 1 Vol., das ist in 1 Aequivalentvolumen desselben enthalten sind: 1 Vol. Arsendampf und 3 Vol. Sauerstoffgas. Wird die arsenige Säure langsam in einer Glasröhre sublimirt, so erhält man stets ausgezeichnete durchsichtige demantglänzende Krystalle, welche reguläre Octaëder sind, und welche sich, selbst wenn die Menge der angewandten arsenigen Säure höchst gering war, mittelst des Mikroskops leicht und sicher als solche erkennen lassen. Ein Sublimat von Antimonoxyd erscheint unter dem Mikroskope prismatisch krystallinisch oder geschmolzen (Wackenroder). Aus der an beiden Seiten offenen Glasröhre wird das Sublimat von arseniger Säure beim Erhitzen durch den Luftstrom so vollständig entfernt, dass die Röhre oder ein Stück derselben beim Erhitzen unter Wasserstoffgas vollkommen klar bleibt, nicht braun oder braunschwarz von reducirtem Metall wird, wie es der Fall ist, wenn das Sublimat von Antimonoxyd herrührte (Wackenroder).

Digerirt man die käufliche arsenige Säure mit Ammoniakflüssigkeit bei 70° bis 80° C., so scheidet sich aus der decanthirten Lösung beim Erkalten und Verdunsten reine arsenige Säure ebenfalls in glänzenden Octaëdern aus. Wird die glasige (amorphe) arsenige Säure, in Pulverform, mit Ammoniakflüssigkeit benetzt, so zeigt sich eine geringe Erhöhung der Temperatur; durch Behandeln mit Wasser wird das Ammoniak vollständig entfernt und man findet das Pulver in den Zustand der undurchsichtigen (octaëdrisch-krystallinischen) Säure übergegangen (Guibourt).

Die arsenige Säure ist dimorph, denn man findet sie bisweilen, wenn sie beim Rösten arsenhaltiger Erze entstanden ist, in dünnen biegsamen Prismen von Perlglanz, nämlich in der Form, in welcher das Antimonoxyd, welches ebenfalls dimorph ist, am gewöhnlichsten auftritt (Wöhler). Kühn erhielt sie in dieser Form aus einer Auflösung von arsenigsaurem Silberoxyd in Salpetersäure (Liebig's Jahresbericht 1852, S. 378, Pharm. Centralbl. 1852, S. 955).

Der Geschmack der gepulverten arsenigen Säure ist kaum wahrnehmbar, er ist schwach süss und lässt ein Gefühl von Schärfe im Munde zurück.

Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser finden sich sehr widersprechende Angaben, was davon herrührt, dass die Löslichkeit der amorphen, glasigen Säure eine andere ist, als die der krystallisirten, undurchsichtigen Säure. Die neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Bussy (Pharm. Centralbl. 1847, S. 938 und Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 286), sie widersprechen zum Theil den älteren Angaben. Nach Bussy ist die glasige arsenige Säure keineswegs schwieriger löslich in Wasser, als die undurchsichtige, im Gegentheil lösen 100 Thle. Wasser von 13° C. von jener 4 Thle., von dieser 1,2 bis 1,3 Thle., und die erstere wird weit schneller gelöst. Man findet indess bei beiden Säuren niemals eine constant bleibende Löslichkeit, wahrscheinlich wegen der leichten Umwandlung der einen Modification in die andere, welche auch die übrigen Anomalien, die beobachtet werden, erklärt. Die undurchsichtige Säure verwandelt sich bei lange fortgesetztem Kochen mit Wasser in glasige Säure, das heisst, sie löst sich dadurch in demselben Grade, wie die letztere. 100 Thle. siedendes Wasser können so gegen 11 Thle. der Säure auflösen. Bei niederer Temperatur geht die glasige Säure in Berührung mit Wasser in die undurchsichtige über, denn ihr Löslichkeitsgrad sinkt allmälig bis zu dem der undurchsichtigen Säure. Die Zerkleinerung, welche die Auflösung der undurchsichtigen Säure beschleunigt, ohne ihr eine grössere Löslichkeit zu ertheilen, vermindert die Löslichkeit der glasigen Säure beträchtlich, indem diese beim Zerreiben oder bei der Berührung mit Wasser in die undurchsichtige, krystallinische Modification übergeht. Glasige Säure, welche durch langsame Umsetzung oder durch Einwirkung von Ammoniak (siehe oben) in krystallinische, undurchsichtige, übergegangen ist, verhält sich zu Wasser eben so, wie die aus Wasser krystallisirte, und scheint damit identisch zu sein. Man nahm früher an, dass die Lösung der glasigen Säure das Lackmuspapier röthe, die der undurchsichtigen Säure nicht, oder dass diese letztere gar das geröthete Lackmus schwach bläue. Bussy giebt an, es liege nur an der geringeren und trägeren Löslichkeit der undurchsichtigen Säure, wenn man keine Röthung des Lackmuspapiers durch dieselbe wahrnähme, denn bringe man die gepulverten Säuren, beide mit Lackmustinctur zusammen, so finde man diese nach Verlauf einiger Tage gleichmässig geröthet.

Nach Brame absorbirt die glasige arsenige Säure Joddampf und färbt sich dadurch braun, die krystallisirte nicht (Pharm. Centralbl. 1852 S. 128, 1853, S. 720).

Mehrere Säuren, so namentlich auch Salzsäure, lösen die arsenige Säure in grösserer Menge auf als Wasser, ohne dass sie sich mit derselben verbinden. Die glasige Säure löst sich schneller als die undurchsichtige. Die Auflösung der glasigen Säure in heisser Salzsäure giebt beim Erkalten krystallisirte arsenige Säure, und man bemerkt im Dunkeln bei der Krystallbildung leuchtende Funken in der Flüssigkeit. Die Auflösung der krystallinischen (undurchsichtigen) Säure in heisser Salzsäure, welche ebenfalls Krystalle beim Erkalten liefert, zeigt diese Lichtentwickelung nicht, so dass dieselbe, nach H. Rose, abhängig sein muss von dem Uebergange aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand.

Aether wirkt nicht auf die arsenige Säure, Alkohol nimmt geringe Mengen derselben auf, und heisse fette Oele bilden damit eine schwarze pflasterähnliche Masse. Weinstein löst die arsenige Säure sehr leicht auf und giebt ein krystallisirbares, dem Brechweinstein analoges Salz.

Salpetersäure verwandelt die arsenige Säure, bei anhaltender Digestion, in Arsensäure, Königswasser bewirkt dieselbe Verwandlung, aber schneller, und ebenso Chlorwasser.

Mehreren leicht desoxydirbaren Körpern entzieht die arsenige Säure den Sauerstoff theilweis, indem sie sich in Arsensäure umändert, so werden die Mangansäure, Uebermangansäure und Chromsäure desoxydirt.

Im Gegentheil hiervon wird die arsenige Säure häufig, sowohl auf trocknem als auf nassem Wege, reducirt. So entziehen Wasserstoffgas, Kohle, viele Metalle und Cyankalium der arsenigen Säure bei schwacher Glühhitze den Sauerstoff und scheiden das Arsen ab, welches sich dann unter Verbreitung des charakteristischen Geruchs verflüchtigt. Erhitzt man z. B. arsenige Säure, mit Cyankalium gemengt, in einem Glasröhrchen oder Kölbchen, so erhält man einen Arsenspiegel; desgleichen wenn man ein Körnchen arsenige Säure in ein unten dünn ausgezogenes Glasröhrchen bringt, einen Kohlensplitter davor legt, diesen zuerst zum Glühen bringt und dann die arsenige Säure erhitzt. Der über die glühende Kohle gehende Dampf der Säure wird reducirt. Vor dem Löthrohre auf der Kohle verbreitet die arsenige Säure vorzüglich den charakteristischen Arsengeruch, wenn man sie mit Soda oder mit Cyankalium mengt (siehe unter Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungen).

Aus der Auflösung der arsenigen Säure in Salzsäure oder Schwefelsäure fällt Zink metallisches Arsen als schwarzes Pulver; das dabei entweichende Wasserstoffgas ist mit Arsenwasserstoffgas gemischt. Uebergiesst man Zink mit verdünnter Schwefelsäure, behufs der Entwickelung von Wasserstoffgas, und giebt man in das Gasentwickelungsgefäss arsenige Säure, so entsteht ebenfalls Arsenwasserstoffgas, welches sich dem Wasserstoffgase beimengt. Lässt man das Gas durch eine glühende

Glasröhre gehen, so entsteht ein Arsenspiegel, und zündet man es, aus einer engen Oeffnung ausströmend, an, so bildet sich ein Arsenspiegel auf Porzellan, das man in die Flamme hält (Methode von Marsh zur Entdeckung des Arsens; siehe unter Arsenwasserstoff und Ausmittlung des Arsens bei Vergiftungen).

Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure reduciren das Arsen aus der arsenigen Säure, indem sie sich in Phosphorsäure verwandeln, wenn sie mit einer Auflösung derselben eingedampft werden. Nach Liebig erfolgt diese Reduction durch das Phosphorwasserstoffgas, welches sich beim Eindampfen der Auflösungen der genannten Säuren entwickelt.

Glüht man arsenige Säure mit wasserfreien alkalischen Erden oder mit den feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, so entstehen Arsensäure-Salze und Arsen verflüchtigt sich (siehe oben).

Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung der arsenigen Säure gelb; auf Zusatz von einer Säure, namentlich Salzsäure, scheidet sich ein citrongelber Niederschlag von Schwefelarsen: AsS_3 aus. Die Fällung ist so vollständig, dass auch nicht Spuren von Arsen in der Flüssigkeit zurückbleiben, und da weder Ammoniaksalze noch organische Substanzen die Fällung aus sauren Flüssigkeiten hindern, so ist Schwefelwasserstoff unbestritten das ausgezeichnetste Abscheidungsmittel des Arsens.

Der Niederschlag von Schwefelarsen löst sich äusserst leicht in Schwefelwasserstoffammoniak auf, auch in Kalilauge und in, selbst sehr verdünnter, Ammoniakflüssigkeit, auch in einer Auflösung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammon, während verdünnte Ammoniakflüssigkeit und Auflösungen von kohlensauren Alkalien auf den orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon nur sehr wenig oder nicht wirken.

Giebt man zu der Auflösung dieses Schwefelarsens in Ammoniakflüssigkeit salpetersaures Silberoxyd in hinreichender Menge, so wird das Schwefelarsen vollständig zersetzt; es fällt Schwefelsilber nieder und die Flüssigkeit enthält arsenigsaures Silberoxyd:

$$AsS_3 \text{ und } 4\,AgO \text{ geben } AgO, AsO_3 \text{ und } 3\,AgS.$$

Neutralisirt man nun die abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure, nachdem man, wenn nöthig, einen Theil des Ammoniaks abgedunstet hat, so entsteht ein charakteristischer gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Dies ist ein bequemer Weg, um aus dem Schwefelarsen eine Auflösung von arseniger Säure zu weiteren Versuchen zu erhalten, denn das Silber lässt sich aus der Flüssigkeit sehr leicht durch Salzsäure fortschaffen (siehe auch Arsensäure).

Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit lösen die arsenige Säure in reichlicher Menge auf, ohne dass die alkalische Reaction verschwindet, damit Arsenigsäure-Salze bildend (siehe diese unten). Die Auflösung in Ammoniakflüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen arsenige Säure (siehe oben; ferner unten: arsenigsaures Ammon).

Auch von den Auflösungen der kohlensauren Alkalien wird die arsenige Säure aufgenommen, aber sie scheidet sich bisweilen aus diesen Auflösungen in freiem Zustande ab, so dass es zweifelhaft ist, ob die arsenige Säure auf nassem Wege die Kohlensäure deplaciren kann. Auch krystallisirt aus den Auflösungen der arsenigen Säure in Kali- und Natronlauge mit der Zeit arsenige Säure aus, wenn dieselben der Luft ausgesetzt werden, indem sich kohlensaures Alkali bildet.

Die Arsenigsäure-Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den stärkeren Säuren und zum Theil selbst in arseniger Säure (zu sauren Salzen?). Diese durch Präcipitation erhaltenen Arsenigsäure-Salze reissen gewöhnlich einen Ueberschuss von arseniger Säure mit nieder und lassen sich deshalb schwierig in einem bestimmten Verbindungsverhältnisse darstellen. Das Folgende, was in Beziehung steht zu der Auffindung der arsenigen Säure, mag zunächst darüber gesagt sein.

Die wässerige Auflösung der arsenigen Säure wird durch eine Auflösung von Chlorcalcium nicht gefällt, weil der arsenigsaure Kalk in arseniger Säure oder sehr verdünnter Salzsäure löslich ist. Neutralisirt man aber mit Ammoniak, oder wendet man anstatt des Chlorcalciums Kalkwasser an, so entsteht ein weisser Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Aber nicht allein in Säuren, sondern auch in Auflösungen von Ammonsalzen, und namentlich von Salmiak, löst sich der arsenigsaure Kalk sehr leicht auf, er kann sich daher nicht abscheiden aus Flüssigkeiten, in denen diese Salze enthalten sind.

Chlorbarium und Barytwasser verhalten sich gegen die Auflösung der arsenigen Säure im Allgemeinen wie Chlorcalcium und Kalkwasser, aber der Niederschlag von arsenigsaurem Baryt entsteht weit langsamer.

Schwefelsaure Magnesia verhält sich gegen die Auflösung der arsenigen Säure ebenfalls wie Chlorcalcium und Chlorbarium sich verhalten, das heisst, erzeugt nur beim Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag. Digerirt man eine Lösung von arseniger Säure mit Magnesia (*Magnesia usta*), so wird dadurch die arsenige Säure in Verbindung mit Magnesia gefällt (*Magnesia usta* als Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure).

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in einer mit Ammoniak neutralisirten, nicht zu verdünnten Auflösung der arsenigen Säure einen geringen weissen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollständig, in Essigsäure und Salpetersäure sehr leicht auflöst.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in den Auflösungen der arsenigen Säure keinen Niederschlag hervor, aber nach vorsichtiger Neutralisation der Säure mit Ammoniak entsteht ein sehr charakteristischer gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Derselbe löst sich äusserst leicht in Salpetersäure und in Ammoniak auf, und kann aus der Salpetersäure-Lösung durch Ammoniak und aus der ammoniakalischen

Lösung durch Salpetersäure wieder erzeugt werden, wenn nicht die Menge des entstehenden salpetersauren Ammoniaks zu beträchtlich wird, wo er dann nicht wieder zum Vorschein kommt. Er gleicht sehr dem Niederschlage von phosphorsaurem Silberoxyd, kann aber durch das Löthrohr leicht von diesem unterschieden werden und löst sich auch leicht auf Zusatz von concentrirtem Essig auf, was bei dem Niederschlage von phosphorsaurem Silberoxyd nicht der Fall ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt die mit Ammoniak neutralisirte Auflösung der arsenigen Säure gelbgrün; der Niederschlag, arsenigsaures Kupferoxyd (Scheel'sches Grün), löst sich leicht in Säuren, in Ammoniak und Kali.

Durch eine Auflösung von Kobaltoxydulsalzen entsteht in der Auflösung der arsenigen Säure allmälig ein pfirsichblüthrother Niederschlag, durch eine Auflösung von Nickeloxydulsalzen ein grüner Niederschlag.

Eisenchlorid oder essigsaures Eisenoxyd bewirken in der mit Ammoniak oder Kali neutralisirten Auflösung der arsenigen Säure einen bräunlich gelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von concentrirtem Essig nur schwierig auflöst, der aber von Ammoniak und kohlensaurem Ammon aufgelöst wird. — Rührt man in eine Auflösung der arsenigen Säure frisch gefälltes, feuchtes Eisenoxydhydrat und digerirt man damit, so wird die arsenige Säure auf Kosten eines Antheils Sauerstoffs des Eisenoxyds allmälig in Arsensäure umgewandelt, welche sich mit dem entstandenen Eisenoxydul oder mit dem Eisenoxyde zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Die Flüssigkeit hält keine arsenige Säure oder doch nur sehr geringe Mengen davon zurück (Berthold und Bunsen). — Aus den Auflösungen der arsenigsauren Alkalien scheidet Eisenoxydhydrat die arsenige Säure nicht vollständig ab, wohl aber thut dies eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd (Eisenoxydhydrat und essigsaures Eisenoxyd als Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure und mit arsenigsauren Alkalien).

Setzt man zu arseniger Säure, in fester Form oder in Lösung, etwas Essigsäure und dann Kali im Uebermaasse, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Röhrchen zum Glühen, so bildet sich Alkarsin (Kakodyloxyd: $C_4H_6 As, O$), dass sich durch seinen eben so charakteristischen als furchtbaren Geruch zu erkennen giebt. Auch beim Erhitzen von arseniger Säure mit essigsaurem Kali zeigt sich dieser Geruch (Bunsen).

Die Arsenigsäure-Salze sind in den letzten Jahren öfters Gegenstand specieller Untersuchung gewesen, namentlich haben sich Pasteur und Filhol, J. Stein, Girard und Kühn mit denselben beschäftigt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 308; Bd. 74, S. 218; Bd. 84, S. 254; Liebig's Jahresbericht 1852, S. 378).

Arsenigsaures Ammon. Beim Uebergiessen von arseniger

Säure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit entstehen kleine Krystalle von: $2\,AmO, AsO_3$, welche man mit Alkohol und Aether, worin sie unlöslich sind, auswaschen kann. An der Luft werden sie schnell zersetzt, indem sie sämmtliches Ammoniak verlieren (J. Stein, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, S. 219).

Arsenigsaures Kali. Behandelt man arsenige Säure mit Kalilauge, die erstere im Ueberschuss lassend, so entsteht eine ölige Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die ein saures Kalisalz in Lösung enthält. Vermischt man die Flüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle (rechtwinkelige gerade Prismen) des Salzes aus, entsprechend der Formel: $KaO, 2\,AsO_3 + HO + aq.$, das ist $KaO, AsO_3 + HO, AsO_3 + aq$.

Kocht man die Lösung des vorigen Salzes einige Stunden lang mit kohlensaurem Kali, so entsteht, unter Entweichen von Köhlensäure, das neutrale Salz: KaO, AsO_3, das nur wenig in Alkohol loslich ist und durch diesen als syrupdicke Masse abgeschieden wird.

Vermischt man die Lösung des sauren Salzes mit Kalilauge im Ueberschuss und setzt man zu der Mischung Alkohol, so fällt das basische Salz: $2\,KaO, AsO_3$ nieder (Pasteur, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 309).

Verbindungen von arsenigsaurem Kali und Jodkalium sind von Emmert und Harms dargestellt worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 371).

Arsenigsaures Natron. Die arsenige Säure bildet, nach Pasteur, mit Natron Salze, welche den Kalisalzen entsprechen und wie diese zu erhalten sind. Das saure Natronsalz ist indess nicht krystallisirbar (a. a. O.).

Arsenigsaurer Baryt. Der weisse flockige Niederschlag, welcher durch Barytwasser in einer Lösung von arseniger Säure hervorgebracht wird, und der sich durch Zusatz von Weingeist noch vermehren lässt, ist, nach Stein: $2\,BaO, AsO_3 + 4\,HO$. Dasselbe basische Salz, wenigstens was das Verhältniss des Baryts zur arsenigen Säure betrifft, erhielt Filhol durch Wechselzersetzung aus dem entsprechenden basischen Kalisalze und Chlorbarium, und auf gleiche Weise stellte er aus dem neutralen Kalisalze das neutrale Barytsalz: BaO, AsO_3 dar (a. a. O.).

Arsenigsaurer Strontian. Durch Wechselzersetzung der Lösungen von Strontiansalzen und arsenigsaurem Ammon wird ein flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser ziemlich leicht löst und sich aus der Lösung, beim Verdampfen, als feines krystallinisches Pulver ausscheidet. Es ist, nach Stein: $SrO, AsO_3 + 4\,HO$, also neutrales Salz.

Arsenigsaurer Kalk. Filhol konnte durch Wechselzersetzung aus den verschiedenen Kalisalzen und Chlorcalcium keinen Niederschlag erhalten, der einer einfachen Formel entsprach, und eben so ging es Stein beim Fällen der Lösung der arsenigen Säure mit überschüssigem Kalkwasser. Stein hält den auf letztere Weise entstehenden Nieder-

schlag für ein Gemenge von drittel- und halbsaurem Salze. Giebt man zu dem Niederschlage arsenige Säure bis zur unvollständigen Lösung, so hat, nach Stein, das Ungelöste die Formel: $3\,CaO, 2\,AsO_3 + 3\,HO$. Nach Kühn fällt eine siedende Lösung von arseniger Säure aus überschüssigem Kalkwasser das Salz: $3\,CaO, AsO_3$ (Liebig's Jahresbericht 1852, S. 379).

Arsenigsaure Magnesia. Nach dem Vermischen der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und arsenigsaurem Ammon entsteht erst nach mehreren Tagen ein geringer Niederschlag, wendet man aber eine salmiakhaltige, ammoniakalische Magnesialösung an, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von drittelsaurem Salze: $3\,MgO, AsO_3$ (Stein). Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und saurem Kalisalze geben in der Kälte keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen zum Kochen scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Filhol konnte ihn nicht von einfacher Zusammensetzung erhalten. — Filhol bestimmte die Menge der arsenigen Säure, welche durch Kochen mit gebrannter Magnesia gefällt werden kann; er fand, dass der Niederschlag 27 Proc. arsenige Säure enthielt, was nahezu auf 1 Aeq. arsenige Säure 12 Aeq. Magnesia beträgt, hält aber dies Verhältniss für zufällig.

Arsenigsaures Manganoxydul. Arsenigsaures Ammon fällt aus Manganoxydulsalz-Lösungen einen blass rosenrothen Niederschlag, der an der Luft äusserst schnell braun, zuletzt schwarz wird. Er ist $3\,MnO, 2\,AsO_3 + 5\,HO$ (Stein).

Arsenigsaures Nickeloxydul. Durch Wechselzersetzung der Lösungen von basischem arsenigsauren Kali: $2\,KaO, AsO_3$ und Nickelchlorür wird ein dem Kalisalze entsprechendes Nickelsalz erhalten. Ist gleichzeitig Ammonsalz vorhanden, so entsteht, unter Entwickelung von Ammoniak, ein Niederschlag von: $3\,NiO, 2\,AsO_3$. Die Flüssigkeit färbt sich, bei Zusatz von arsenigsaurem Kali zu der salmiakhaltigen Nickellösung, erst blau und nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung des grünlichweissen Niederschlags. Er enthält bei 110°C. getrocknet, 4 Aeq. Wasser. Girard meint, dass das basische Kalisalz: $2\,KaO, AsO_3$ sich mit dem Salmiak theilweis zu neutralem Kalisalze: KaO, AsO_3, Chlorkalium und Ammoniak umsetze, dass die beiden Kalisalze dann $2\,NiO, AsO_3$ und NiO, AsO_3 bilden, die beide für sich in Salmiak löslich sind, sich aber zu dem unlöslichen neuen Salze: $3\,NiO, 2\,AsO_3$ vereinigen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 254).

Arsenigsaures Kobaltoxydul. Das Salz: $3\,CoO, 2\,AsO_3 + 4\,HO$, wurde als hellrosenrother Niederschlag wie das entsprechende Nickelsalz erhalten.

Arsenigsaures Bleioxyd. Eine Lösung von arseniger Säure oder von saurem arsensauren Kali fällt aus der Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weissen schweren Niederschlag von: PbO, AsO_3 (Filhol, Kühn). Die Lösung von: $2\,KaO, AsO_3$ giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen entsprechenden Niederschlag: $2\,PbO, AsO_3$ (Filhol), und aus

einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd erhielt **Kühn** durch eine siedende Lösung von arsenigsaurer Säure die Verbindung: $3\,PbO, AsO_3$ (a. a. O.).

Arsenigsaures Silberoxyd. Der gelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Lösung von arseniger Säure und dann vorsichtig Ammoniakflüssigkeit zugiebt, ist $3\,AgO, AsO_3$. Er färbt sich nach einiger Zeit grünlich, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, nicht in Kalilauge, wohl aber in arsenigsaurem Kali (**Kühn**, **Filhol** a. a. O.). **Girard** beschreibt auch ein weisses Salz: $3\,AgO, 2\,AsO_3$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 255).

Ueber die Löslichkeit verschiedener Arsenigsäure-Salze in Alkalien sind von **Reynoso** Versuche angestellt worden (**Liebig's** Jahresbericht 1850, S. 316; Pharm. Centralbl. 1850, S. 619).

Schweinfurter Grün. Diese prächtigste aller grünen Farben, ist eine Verbindung von essigsaurem Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kupferoxyd, entsprechend der Formel: $CuO, AcO_3 + 3\,(2\,CuO, AsO_3)$. Zur Darstellung desselben lässt man 10 Thle. Grünspahn in einem kupfernen Kessel in so viel warmem Wasser zergehen, als nöthig ist, einen dünnen Brei zu bilden. Diesen giebt man, zur Abscheidung der mechanisch beigemengten Unreinigkeiten durch ein Sieb. Man löst alsdann 8 bis 9 Thle. gepulverte arsenige Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Thln. kochendem Wasser auf. Zu dieser filtrirten und wieder zum Kochen erhitzten Auflösung setzt man nun, unter fortwährendem Kochen, den Grünspahn in kleinen Mengen nach und nach zu, und hält mit dem Kochen so lange an, bis die Flüssigkeit über der entstandenen Farbe klar und farblos erscheint, der Niederschlag körnig geworden ist und die prächtig grüne Farbe angenommen hat. Anfangs scheidet sich voluminöses arsenigsaures Kupferoxyd aus und es wird Essigsäure frei, aber allmälig verwandelt sich dasselbe in das Doppelsalz. Je langsamer diese Umwandlung erfolgt, desto krystallinischer ist das Product.

Das Schweinfurter Grün wird sehr häufig auf Tapeten und Rouleaux angewandt, ist aber wegen der Giftigkeit eine sehr gefährliche Farbe. Abgesehen von dem giftigen Staube, den namentlich damit gefärbte Rouleaux erzeugen, soll die Farbe auch in feuchten Localitäten das höchst giftige Arsenwasserstoffgas ausdunsten. Schwedisch Grün, Neuwieder Grün, Mitisgrün und viele andere schöngrüne. Farben sind ebenfalls Schweinfurter Grün, nur versetzt mit farblosen Substanzen.

Die Anwendung aller dieser arsenhaltigen Farben ist in Preussen verboten. Die Farben geben sich schon beim Anzünden der damit gefärbten Stoffe durch den knoblauchartigen Geruch zu erkennen. Man kann die giftige Farbe von den Tapeten u. s. w. durch Ammoniakflüssigkeit ausziehen. Schwefelammonium fällt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit Schwefelkupfer; salpetersaures Silberoxyd giebt darin einen Niederschlag von Schwefelsilber (S. 472) und in dem Filtrat erhält man bei vorsichti-

gem Neutralisiren mit Salpetersäure den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Auch durch die Marsh'sche Probe lässt sich das Arsen leicht nachweisen.

Wie schon früher erwähnt, wird die arsenige Säure sehr allgemein als Gift gegen Ungeziefer, besonders gegen Ratten und Mäuse benutzt und gelangt auf diese Weise leider so häufig in die Hände des Publikums. Um Verwechslungen mit Zucker oder Mehl zu verhindern und um auch absichtliche Vergiftungen zu erschweren, sind in einigen Ländern die Apotheker, denen der Verkauf allein gestattet ist, angewiesen, nicht die reine, weisse arsenige Säure zu dispensiren, sondern als Rattengift ein Gemenge von arseniger Säure mit einer färbenden, auch wohl noch mit einer riechenden Substanz, zu verabreichen. Eine preussische Verordnung bestimmt hierzu ein Gemenge aus 24 Thln. weissem Arsenik, 1 Thl. frisch geglühtem Kienruss und 1 Thl. Saftgrün, und im Herzogthum Braunschweig wird dasselbe Gemenge dispensirt. Seitdem man in dem Phosphor ein ausgezeichnetes Gift gegen Ratten und Mäuse u. s. w. kennen gelernt hat, kann die Abgabe von weissem Arsenik, behufs der Vertilgung dieser Thiere, in hohem Grade beschränkt, ja ganz verboten werden (siehe Bd. II. 1, S. 501).

Als Mittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure wird ein Gemisch von Eisenoxydhydrat und gepulverter Magnesia benutzt (Bd. II. 2, S. 728).

Arsensäure. Formel: AsO_5. Aequivalent: 115 oder 1437,5. — In 100: Arsen 65,3, Sauerstoff 34,7.

Die Arsensäure ist zuerst von Scheele dargestellt worden.

Gepulverte arsenige Säure wird durch Digestion mit Salpetersäure in Arsensäure verwandelt, rascher erfolgt aber die Umwandlung durch Königswasser. Es entweicht im letzteren Falle etwas Chlorarsen, weshalb die Operation am besten in einer Retorte ausgeführt wird. Man erhitzt 8 Thle. arsenige Säure mit 2 Thln. Salzsäure und setzt nach und nach 24 Thle. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte hinzu (Mitscherlich). Leitet man zu arseniger Säure, welche in Wasser eingerührt ist, Chlorgas, so entsteht ebenfalls Arsensäure.

Die erhaltene Auflösung der Arsensäure wird eingedampft, um die überschüssige Salpetersäure oder die Salzsäure zu entfernen (beim Vorhandensein von Salzsäure in einer Retorte oder unter einem gut ziehenden Rauchfange), die concentrirte Flüssigkeit zuletzt im Platintiegel zur Trockne gebracht und der Rückstand schliesslich darin vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Die Hitze darf dabei nicht über den Schmelzpunkt des Bleies steigen, indem die Arsensäure sonst in Sauerstoff und arsenige Säure zerlegt wird.

Die Arsensäure ist ein farbloses oder milchweisses Glas und enthält kein Wasser. Sie wirkt im hohen Grade als Gift, indess, nach Frerichs und Wöhler, nicht so heftig wie arsenige Säure. Der Luft ausgesetzt, zerfliesst sie langsam, und dabei bilden sich bisweilen Krystalle

von wasserhaltiger Säure (wahrscheinlich: $3HO, AsO_5$), welche sehr zerfliesslich sind. Die wasserhaltige Säure verliert schon bei wenig erhöhter Temperatur das Wasser, indem die Arsensäure das basische Wasser nicht hartnäckig zurückhält, wie es die Phosphorsäure thut. Bei schwacher Glühhitze schmilzt die Arsensäure, in höherer Temperatur wird sie zerlegt, indem Sauerstoff und arsenige Säure entweichen.

Ohngeachtet der Zerfliesslichkeit löst sich die trockne Arsensäure doch nur äusserst langsam vollständig in Wasser auf, wenn sie damit übergossen wird. Es scheint anfangs ein Antheil ganz unlöslich darin zu sein, aber derselbe wird durch anhaltende Digestion endlich doch noch aufgenommen. Wahrscheinlich ist die wasserfreie Säure schwerlöslich, das Hydrat leichtlöslich. Die concentrirte Auflösung bildet eine syrupdicke Flüssigkeit von 2,5 specif. Gewicht (Vogel). Enthielt die Arsensäure, in Folge zu starker Erhitzung, arsenige Säure, so bleibt diese bei der Behandlung mit Wasser fast vollständig ungelöst zurück. Die wässerige Auflösung der Arsensäure schmeckt stark sauer und röthet Lackmuspapier. Die Arsensäure ist in der That eine starke Säure, welche mit Unterstützung von Wärme alle flüchtigeren Säuren aus den Verbindungen austreibt.

Gegen Kohle, Metalle, Cyankalium, überhaupt gegen oxydirbare Körper, verhält sie sich in hoher Temperatur im Allgemeinen wie die arsenige Säure, es wird nämlich dadurch das Arsen unter Verbreitung des charakteristischen Geruchs reducirt. — Schweflige Säure desoxydirt dieselbe in ihrer wässerigen Auflösung zu arseniger Säure, indem gleichzeitig Schwefelsäure sich bildet (Wackenroder, Wöhler).

Zink und Eisen werden von der Auflösung der Arsensäure aufgelöst; dem entweichenden Wasserstoffgas ist Arsenwasserstoffgas beigemengt, Uebergiesst man Zink mit verdünnter Schwefelsäure und setzt man Arsensäure oder ein Arsensäure-Salz hinzu, so wird Arsen reducirt und das entweichende Wasserstoffgas enthält ebenfalls Arsenwasserstoff (Methode der Entdeckung des Arsens von Marsh).

Schwefelwasserstoff bewirkt in der Auflösung der Arsensäure anfangs keinen Niederschlag, allmälig aber, und schneller beim Erwärmen, trübt sich die Auflösung und es entsteht ein hellgelber Niederschlag von Schwefelarsen: AsS_5. Derselbe verhält sich im Allgemeinen wie der, in der angesäuerten Auflösung der arsenigen Säure entstehende Niederschlag, löst sich nämlich in Schwefelammonium, Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammon auf. Wird die ammoniakalische Auflösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in hinreichender Menge versetzt, so fällt Schwefelsilber nieder und die Flüssigkeit enthält Arsensäure, so dass, nach dem Abfiltriren, auf vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure, der charakteristische rothbraune Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd niederfällt (H. Rose). Dies Verhalten scheint anzuzeigen, dass der in der Auflösung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag wirklich das der Arsensäure

proportionale Schwefelarsen, nämlich $As S_5$ ist, und nicht ein Gemisch von Schwefel und $As S_3$, wie Einige glauben (siehe Arsensupersulfid).

Schwefelammonium bringt in der Auflösung der Arsensäure keine Veränderung hervor, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aber allmälig Schwefelarsen ab.

Die Arsensäure-Salze sind mit den correspondirenden Phosphorsäure-Salzen genau isomorph. Aber die Arsensäure unterscheidet sich von der Phosphorsäure dadurch, dass sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich nur dreibasische Salze bildet, während die Phosphorsäure auch zweibasische (Paraphosphorsäure-) und einbasische (Metaphosphorsäure-) Salze bildet. Von den 3 Aeq. Base der Arsensäure-Salze ist entweder kein einziges Aeq. basisches Wasser, oder es ist 1 Aeq. von den 3 Aeq. Base basisches Wasser, oder aber es sind endlich 2 Aeq. von den dreien basisches Wasser. Analog den Phosphorsäure-Salzen (Bd. II. 1, S. 531) nennt man gewöhnlich die Arsensäure-Salze der ersten Art, nämlich die, welche kein basisches Wasser enthalten: basische Arsensäure-Salze; die Arsensäure-Salze der zweiten Art, die, welche 1 Aeq. basisches Wasser enthalten: neutrale Arsensäure-Salze, und die Arsensäure-Salze der dritten Art, mit 2 Aeq. basischem Wasser: saure Arsensäure-Salze. Wird aus den Salzen der zweiten und dritten Art das basische Wasser durch Erhitzen entfernt, so nehmen sie dasselbe beim Auflösen in Wasser, wenn sie, wie die Salze der Alkalien, darin löslich sind, sogleich wieder auf. Es existiren also, wie gesagt, keine den Paraphosphorsäure- und Metaphosphorsäuren-Salzen analoge Para- und Meta-Arsensäure-Salze.

Die Arsensäure-Salze der Alkalien sind auflöslich in Wasser; von den Arsensäure-Salzen der alkalischen Erden und Metalloxyde sind nur die sogenannten sauren, wenn sie existiren, auflöslich in Wasser, alle übrigen unlöslich oder schwerlöslich, und daher durch wechselseitige Zersetzung der Alkalisalze mit den Salzen der entsprechenden Basen darzustellen.

In der Lösung der Arsensäure entstehen durch Lösungen der gewöhnlichen Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde meist keine Niederschläge, weil die Arsensäure-Salze dieser Basen in Arsensäure und in der frei werdenden Säure leicht löslich sind. Nur wenn zu der Lösung der Arsensäure ein Essigsäure-Salz der genannten Basen in hinreichender Menge gegeben wird, entstehen häufig Niederschläge von Arsensäure-Salzen, da die Essigsäure die Arsensäure-Salze gewöhnlich nicht zerlegen und auflösen kann.

In der mit Alkalien neutralisirten Auflösung der Arsensäure entstehen aber, wie erwähnt, durch die Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde Niederschläge von Arsensäure-Salzen dieser Basen. So fällen Chlorbarium und Chlorcalcium und auch Barytwasser und Kalkwasser arsensauren Baryt und Kalk, welche auf Zusatz von Säuren und auch von Salmiak leicht gelöst werden. In Flüssigkeiten, welche

neben Arsensäure viel Salmiak, auch andere Ammoniaksalze enthalten, entsteht deshalb kein Niederschlag durch die erwähnten Fällungsmittel.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt in den neutralisirten Auflösungen der Arsensäure einen weissen Niederschlag von arsensaurem Bleioxyd, der in Essigsäure unlöslich ist. Von dem ähnlichen phosphorsauren Bleioxyde wird derselbe durch das Löthrohr leicht unterschieden.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, der durch Zusatz von Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit äusserst leicht gelöst wird und sich in dieser Hinsicht wie der in den Lösungen der arsenigen Säure entstehende Niederschlag verhält (siehe oben S. 413).

Kupferoxydsalze fällen blaugrünes arsensaures Kupferoxyd.

Eisenoxydsalze erzeugen einen weissen oder bräunlichweissen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd, welcher in Essigsäure fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in Ammoniakflüssigkeit und einer Auflösung von kohlensaurem Ammon auflöst. Eisenoxydhydrat scheidet aus der Auflösung der Arsensäure die Arsensäure vollständig oder doch fast vollständig ab (S. 474).

Von den Salzen der Arsensäure mögen die folgenden specieller beschrieben werden.

Arsensaures Natron. Glüht man 1 Aeq. Arsensäure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, so werden 3 Aeq. Kohlensäure ausgetrieben und es entsteht basisches arsensaures Natron, das nach dem Auflösen in Wasser mit 24 Aeq. Wasser krystallisirt, damit das Salz: $3\,NaO, As\,O_5 + 24$ aq. bildend, welches mit dem sogenannten basischen phosphorsauren Natron (Bd. II. 2, S. 314) isomorph ist. Es ist leicht löslich in Wasser, und diese Lösung nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Dasselbe Salz erhält man, wenn eine Auflösung von Arsensäure mit Aetznatron im Ueberschusse versetzt wird.

Giebt man kohlensaures Natron zu einer heissen Auflösung von Arsensäure, so lange noch dadurch Aufbrausen entsteht, so gewinnt man durch Verdampfen der Lösung ein Salz, welches mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron correspondirt, das heisst, welches 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser als Basen enthält. Dies Salz, das sogenannte neutrale arsensaure Natron krystallisirt, wie das entsprechende phosphorsaure Natron (Bd. II. 2, S. 313), bei niederer Temperatur mit 24 Aeq. Krystallwasser (Fresenius, über den Wassergehalt des Salzes, Journal für praktische Chemie, Bd. 56, S. 30), bei höherer Temperatur mit 14 Aeq. Krystallwasser: $2\,NaO\,HO, As\,O_5 + 24$ aq. und $2\,NaO\,HO, As\,O_5 + 14$ aq. Das Salz mit 24 Aeq. Wasser verwittert, das mit 14 Aeq. Wasser verwittert nicht. Mitscherlich giebt den Gehalt an Krystallwasser im letzteren Salze zu 16 Aeq. an, eben so im entsprechenden Phosphorsäure-Salze.

Giebt man zu der Lösung des neutralen Salzes eine Quantität Arsen-

säure, welche der schon darin enthaltenen gleich ist, nämlich so viel, dass die Lösung neutrale Barytsalzlösungen nicht mehr fällt, so krystallisirt aus derselben, wenn sie sehr concentrirt worden ist, bei niederer Temperatur, das sogenannte saure arsensaure Natron aus, welches 1 Aeq. Natron, 2 Aeq. basisches Wasser und ausserdem 2 Aeq. Krystallwasser enthält: $NaO\ 2HO, AsO_5 + 2aq.$, und welches mit dem sauren phosphorsauren Natron correspondirt. Die Krystalle sind durchsichtig, luftbeständig.

Arsensaures Kali. Die Arsensäure-Salze des Kalis lassen sich im Allgemeinen wie die entsprechenden Natronsalze darstellen. — Das saure arsensaure Kali, welches auch erhalten wird, wenn man gleiche Theile arseniger Säure und Salpeter zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst und die Lösung verdampft, krystallisirt sehr leicht in Krystallen, deren Grundform ein Quadratoctaëder ist, wie das correspondirende Phosphorsäure-Salz (Bd. II. 2, S. 230). Die Formel ist: $KaO\ 2HO, AsO_5$. Die Krystalle sind luftbeständig und schmelzen in der Rothglühhitze mit Verlust des Wassers. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, die Röthung verschwindet aber beim Trocknen. — Das arsensaure Kali mit 1 Aeq. basischem Wasser, das neutrale Salz, welches entsteht, wenn zu der Auflösung des vorigen Salzes so viel Kali gesetzt wird, als es schon enthält, ist nicht krystallisirt zu erhalten, aber das auf ähnliche Weise entstehende Salz mit 3 Aeq. Kali, das basische Salz, kann aus einer sehr concentrirten Auflösung in zerfliesslichen Nadeln gewonnen werden.

Die neutralen und sauren Arsensäure-Salze des Kalis und Natrons entlassen beim Erhitzen das basische Wasser, aber die rückständige Verbindung nimmt beim Auflösen in Wasser das Wasser sogleich wieder auf, so dass also, wie schon oben erwähnt, keine den Para- und Meta-Phosphorsäure-Salzen analoge Arsensäure-Salze dargestellt werden können.

Arsensaures Ammon. Giebt man zu einer ziemlich concentrirten Auflösung von Arsensäure concentrirte Ammoniakflüssigkeit, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, so scheidet sich beim Hinstellen der Flüssigkeit neutrales arsensaures Ammon in gut bestimmbaren Krystallen aus, welche der Formel $2AmO\ HO, AsO_5$ entsprechen.

Wird zu der Lösung dieses Salzes noch so viel Arsensäure gegeben, als darin schon enthalten ist, so entsteht das saure Salz, welches $AmO\ 2HO$ als Basen enthält. Es tritt ebenfalls in schönen Krystallen auf. Beim Liegen an der Luft verwandelt sich das neutrale Salz in dies Salz, indem Ammoniak abdunstet, aber kein Wasser entweicht.

Vermischt man die concentrirten Lösungen der beiden vorigen Ammonsalze mit einem Ueberschuss an Ammoniak, so scheidet sich das schwerer lösliche basische Salz (mit $3AmO$ als Base) in Krystallen aus (Mitscherlich).

Wird die Lösung des sauren arsensauren Natrons mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man aus der verdampften Flüssigkeit das Doppel-

salz: $(2 NaO HO, AsO_5) + (2 AmO HO, AsO_5) + 16$ aq. in gut bestimmbaren Krystallen (Mitscherlich).

Arsensaurer Baryt. — Wird eine Auflösung der Arsensäure mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, oder tröpfelt man zu einer Lösung von Chlorbarium eine Lösung von basisch arsensaurem Natron, so dass jenes Salz überschüssig bleibt, so ist der entstehende weisse Niederschlag basisch arsensaurer Baryt: $3 BaO, AsO_5$. Derselbe wird von Wasser nur wenig aufgenommen, löst sich aber in salmiakhaltigem Wasser und in Säuren (siehe oben S. 480).

Giebt man zu einer Lösung von Chlorbarium eine Lösung von neutralem arsensauren Natron, so schlägt sich das entsprechende Barytsalz schuppig krystallinisch nieder. Es ist, nach Berzelius: $2 BaO HO, AsO_5 + 3 HO$ und wird durch anhaltendes Waschen mit Wasser in basisches und saures Salz zerlegt. Mitscherlich giebt den Gehalt an Wasser zu 2 Aeq. an. Kotschoubey, welcher den Gehalt an nichtbasischem Wasser in dem bei 100° C. getrockneten Salze zu 2 Aeq. angiebt, erhielt es auch durch Eintröpfeln einer Lösung von Arsensäure in eine Lösung von essigsaurem Baryt (Journal für praktische Chemie, Bd. 49, S. 189).

Durch Auflösen des vorhergehenden Salzes in wässeriger Arsensäure oder durch Zugeben von Barytwasser zu einer Auflösung von Arsensäure, bis ein Niederschlag entstehen will, und Abdampfen der Lösung erhält man das saure Barytsalz, welches $BaO 2 HO$ als Base enthält, in Krystallen (Mitscherlich). Wendet man die Arsensäure in grossem Ueberschusse an und lässt man die Flüssigkeit im Sandbade verdampfen, so bleibt beim Wiederauflösen ein weisses Pulver: $BaO, 2 AsO_5 + 4 HO$ zurück, welches sehr wenig in Wasser löslich ist (Mitscherlich, Lehrbuch).

Löst man arsensauren Baryt in ein wenig Salpetersäure und giebt man zu der Lösung Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss, so verwandelt sich der entstehende voluminöse Niederschlag (von basischem Salze?) allmälig in einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Baryt: $2 BaO AmO, AsO_5 + HO$ (Baumann). Nach Mitscherlich (Lehrbuch) verwandelt sich der voluminöse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Baryt mit Arsensäure und Ammoniakflüssigkeit versetzt, in krystallinische Nadeln von: $BaO AmO HO, AsO_5$.

Arsensaurer Strontian. Die Verbindungen der Arsensäure mit Strontian gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Baryt-Verbindungen, und sind wie diese zu erhalten. Das neutrale Salz: $2 SrO HO, AsO_5 + 3$ aq., ist körnig.

Arsensaurer Kalk. — Das basische Salz: $3 CaO, AsO_5$ wird, wie das entsprechende Barytsalz, so durch Eingiessen von Arsensäurelösung in überschüssiges Kalkwasser, ferner auch dadurch erhalten, dass man zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von arsensaurem Alkali

eine Lösung von Chlorcalcium giebt. Es ist ein weisser Niederchlag, der nach Kotschoubey der Formel: $3\,CaO, AsO_5 + 3$ aq. entspricht.

Nach Mitscherlich resultirt dies Salz auch beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und neutralem arsensauren Alkali, indem die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer wird. Nach Berzelius wird aber auf diese Weise, wie beim Barytsalze, das neutrale Salz erhalten. Wahrscheinlich hängt es also von dem Ueberschusse an dem einen oder anderen Salze ab, welche Verbindung sich bildet, indess giebt Kotschoubey an, durch Eintröpfeln einer neutralen Lösung von arsensaurem Natron in eine Lösung von Chlorcalcium und umgekehrt, dasselbe Salz, nämlich das neutrale Salz erhalten zu haben, nur im ersteren Falle mit 3 Aeq. Krystallwasser, in letzterem Falle mit 2 Aeq. — Das neutrale Salz fällt auch nieder, wenn man zu einer Lösung von Arsensäure Kalkwasser nur in solcher Menge setzt, dass die Flüssigkeit noch etwas saures Salz enthält. Es findet sich auch in der Natur und führt den mineralogischen Namen Pharmacolith ($2\,CaO\,HO, AsO_5 + 5$ aq., Rammelsberg).

Der saure arsensaure Kalk, durch Auflösen des neutralen in Arsensäurelösung zu erhalten, ist löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung.

Giebt man zu einer Auflösung von 1 Thl. arsensaurem Ammon und 1 Thl. Salmiak in 4 Thln. Kalkwasser nach und nach noch mehr Kalkwasser, so scheiden sich Krystalle aus, welche arsensaurer Ammon-Kalk sind; $2\,CaO\,AmO, AsO_5 + 12$ aq. Auch beim Vermischen einer warmen, ammoniakalischen (und salmiakhaltigen?) Lösung von arsensaurem Ammon mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Kalk entsteht die Verbindung. Dieselbe scheint der bekannten phosphorsauren Ammon-Magnesia zu entsprechen (Wach). Es existirt auch eine dem oben erwähnten arsensauren Ammon-Baryt analog zusammengesetzte Kalkverbindung, und ist wie diese zu erhalten.

Arsensaure Magnesia. Das basische und neutrale Salz sind weisse Niederschläge; das saure Salz ist löslich aber nicht krystallisirt zu erhalten. Das neutrale Salz, durch Wechselzersetzung oder durch Eintröpfeln von Arsensäurelösung in eine Lösung von essigsaurer Magnesia dargestellt, ist nach Graham: $2\,MgO\,HO, AsO_5 + 13$ aq. (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 29, S. 24).

Arsensaure Ammon-Magnesia scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Arsensäure mit einer salmiakhaltigen Lösung eines Magnesiasalzes und dann mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt. Die Verbindung ist: $2\,MgO\,AmO, AsO_5 + 12$ aq. (Wach, H. Rose; Levol giebt den Wassergehalt zu 10 Aeq. an), entspricht also der phosphorsauren Ammon-Magnesia (Bd. II. 2, S. 495). Sie wird jetzt sehr allgemein zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure (resp. des Arsens) benutzt, darf indess nicht geglüht werden, wie

die Phosphorsäure-Verbindung. Man trocknet sie entweder über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sie alles Wasser behält, oder man trocknet sie bei 100° C. wobei sie die 12 Aeq. Wasser verliert (H. Rose, Handbuch). Ueber die Löslichkeit der Verbindung in Wasser, ammoniakalischem und salmiakhaltigem Wasser sind von Fränkel Versuche angestellt worden; sie muss, wie die phosphorsaure Ammon-Magnesia mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst werden (Journal für praktische Chemie, Bd. 56, S. 33).

Die neutralen und basischen Arsensäure-Salze der Erden sind sämmtlich weisse Niederschläge und bieten nichts Bemerkenswerthes dar. Dasselbe gilt von den Arsensäure-Salzen der Ceritoxyde.

Arsensaures Manganoxydul. Das basische und neutrale Salz sind weiss, unlöslich in Wasser, das saure Salz auflöslich. — Giebt man zu einer warmen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Arsensäure eine Lösung von Manganchlorür, so entsteht anfangs ein hydratischer Niederschlag von arsensaurem Manganoxydul, dieser verwandelt sich aber nach einiger Zeit in krystallinisches arsensaures Ammon-Manganoxydul: $2\,MnO\,AmO, AsO_5 + 12\,aq.$ (Otto).

Arsensaures Eisenoxydul. Das basische und das neutrale Salz sind weisse Niederschläge, die sich an der Luft dunkel färben.

Arsensaures Eisenoxyd. Die Auflösungen der Eisenoxydsalze werden durch die Auflösungen der arsensauren Alkalien gefällt. Die Niederschläge sind löslich in den stärkeren Säuren, nicht löslich in den schwächeren Säuren, namentlich Essigsäure. Der mittelst Eisenchlorid und neutralem arsensauren Natron erhaltene weisse Niederschlag ist, nach Mitscherlich (Lehrb.): $2\,Fe_2O_3\,3\,HO, 3\,AsO_5 + 9\,aq.$ also (sogenanntes) neutrales Salz. Er löst sich in Ammoniakflüssigkeit, indem ein lösliches Doppelsalz entsteht. Aus einer Lösung von Arsensäure scheidet überschüssiges Eisenoxydhydrat die Arsensäure ab (siehe oben S. 481). Der Skorodit ist (sogenanntes) basisches arsensaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3, AsO_5 + 4\,HO$ (Damour).

Arsensaures Kobaltoxydul. — Das basische Salz: $3\,CoO, AsO_5$ kommt als secundäres Product, durch Zersetzung von Speisskobalt entstanden, in der Natur in rothen Krystallen oder als pfirsichblüthfarbenes Pulver vor und führt den Namen Kobaltblüthe. Durch wechselseitige Zersetzung der basischen und neutralen Arsensäure-Salze der Alkalien und löslichen Kobaltoxydulsalze erhält man pfirsichblüthrothe Niederschläge.

Auf den Kobaltwerken bereitet man arsensaures Kobaltoxydul im Grossen und bringt es unter dem Namen *chaux metallique* in den Handel. Man löst hierzu Glanzkobalt in Salpetersäure, fügt zu der Lösung so lange Pottaschenlösung, als sich noch weisses arsensaures Eisenoxyd abscheidet, trennt die Flüssigkeit von diesem und giebt dann wieder Pottaschenlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Oder man schmilzt das Kobalterz mit dem doppelten Gewichte Pottasche und etwas

Quarzsand, und erhält so einen Regulus von Arsenkobalt, während in die Schlacke Eisen, Kupfer und Arsen gehen, durch Vermittelung des entstandenen Schwefelkaliums. Der Regulus wird gepulvert und nochmals mit Pottasche geschmolzen, und der so resultirende eisenfreie Regulus von Arsenkobalt durch Rösten in röthliches arsensaures Kobaltoxydul verwandelt (Berzelius' Lehrbuch). Gentele erhielt durch Schmelzen des auf nassem Wege bereiteten *chaux metallique* im Porzellanofen eine Masse, worin sich, in Höhlungen tief blaue, ein rosenrothes Pulver gebende, in Säuren leicht lösliche Prismen befanden, welche der Formel: $4 CoO, AsO_5$ entsprachen (Liebig, Jahresbericht 1851, S. 359).

Arsensaures Nickeloxydul. Das basische und neutrale Salz sind hellgrüne Niederschläge. — Die Nickelblüthe ist das natürliche basische Salz.

Arsensaures Uranoxydul. Das basische und das neutrale Salz sind grüne Niederschläge (Rammelsberg, Pogg. Annalen, Bd. 59, S. 26).

Arsensaures Uranoxyd. — Wie die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxyde, hat Werther auch die Verbindungen der Arsensäure mit Uranoxyd untersucht (S. 83).

Das saure Salz bildet sich, wenn man Uranoxyd, salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd mit überschüssiger Arsensäure eindampft und die concentrirte Lösung über Schwefelsäure stehen lässt. Es schiesst in kleinen, gruppirten gelben Krystallen an, welche der Formel: $U_2O_3\ 2HO, AsO_5 + 3aq.$ entsprechen. Das Salz löst sich in stärkeren Säuren und in kohlensaurem Ammon, ist unlöslich in Essigsäure und in Wasser. — Das neutrale Salz kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Der blassgelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd Arsensäurelösung giebt, ist dies Salz. Es entspricht der Formel: $2U_2O_3\ HO, AsO_5 + 8aq.$, ist unlöslich in Wasser und Essigsäure. Wird salpetersaures Uranoxyd mit einer Lösung von Arsensäure gekocht, bis ein grosser Theil der Salpetersäure ausgetrieben ist und dann Wasser zugegossen, so scheidet sich dieselbe Verbindung als gelbes Pulver aus. — Das basische Salz konnte eben so wenig als das entsprechende Phosphorsäure-Salz erhalten werden. Wird eine Lösung von basisch arsensaurem Natron ($3NaO, AsO_5$) im Ueberschusse zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd gegeben, so scheidet sich ein blassgelber, schleimiger Niederschlag aus, der mit Salmiak und Weingeist ausgewaschen werden muss, weil er sonst durchs Filter geht. Er entspricht der Formel: $2U_2O_3\ NaO, AsO_5 + 5aq.$, hat also eine dem Uranit und Chalcolith ähnliche Zusammensetzung (Journal für praktische Chemie, Bd. 43, S. 338 u. f.).

Arsensaures Chromoxyd. Die Lösungen der Chromoxydsalze werden durch Lösungen der arsensauren Alkalien grün gefällt.

Arsensaures Zinkoxyd. Das basische und das neutrale Salz sind weisse Niederschläge, das saure Salz ist löslich und schiesst aus der

Lösung in Krystallen an. Das basische Salz kommt auf der Kobaltgrube Daniel bei Schneeberg als Sinter vor, entsprechend der Formel: $3\,ZnO, AsO_5 + 8$ aq. Das Zinkoxyd ist theilweis durch Kobaltoxydul und Nickeloxydul vertreten (Köttig, Journal für praktische Chemie, Bd. 48, S. 183 und 256). Beim Auflösen von Zink in wässeriger Arsensäure, wo das saure Salz ebenfalls entsteht, entwickelt sich Arsenwasserstoff (S. 479). Giebt man zu einer Auflösung von arsensaurem Natron Ammoniakflüssigkeit und dann eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, so fällt hydratisches basisch arsensaures Zinkoxyd nieder, das sich aber bald in die krystallinische Ammoniakverbindung: $3\,ZnO, AsO_5 + H_3N + 3\,HO$ (?) verwandelt (Bette).

Arsensaures Kupferoxyd. Die Auflösungen der Kupferoxydsalze werden durch die Auflösungen der basischen und neutralen arsensauren Alkalien grünlich blau gefällt. Verdindungen des Kupferoxyds mit der Arsensäure kommen in der Natur vor, und bisweilen ist darin ein Theil der Arsensäure durch Phosphorsäure vertreten. (Olivenit, Euchroit, Erinit, Kupferschaum, Linsenerz, Strahlerz u. a.)

Arsensaures Bleioxyd. — Das basische Salz: $3\,PbO, AsO_5$ kann durch wechselseitige Zersetzung mittelst der Lösungen von neutralen arsensauren Alkalien und der Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten werden. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält freie Essigsäure. Auch mittelst salpetersaurem Bleioxyd wird dies Salz erhalten, es muss dann aber das arsensaure Alkali im Ueberschusse vorhanden sein. Es ist ein weisses, schmelzbares Pulver. Das neutrale Salz fällt nieder, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd eine Lösung von Arsensäure giebt oder wenn man in dieselbe eine Lösung von neutralem arsensauren Alkali tröpfelt, so dass das Bleisalz überschüssig bleibt. Beide Salze sind in starken Säuren löslich, aber nicht löslich in Essigsäure.

Arsensaures Silberoxyd. Der rothbraune Niederschlag, welcher durch salpetersaures Silberoxyd in einer Lösung von Arsensäure und von Arsensäure-Salzen hervorgebracht wird, ist das basische Salz: $3\,AgO, AsO_5$. Es löst sich schwierig in freier Arsensäure, leicht in Salpetersäure. Ammoniakflüssigkeit löst es leicht, wenn die Silberlösung nicht im Ueberschusse angewandt war, sonst schwierig und unvollkommen. Auch salpetersaures Ammon löst es leicht. Selbst aus der Salpetersäure-Lösung von arsensaurem Kalk und arsensaurer Magnesia kann man, nach Zusatz von Silberlösung, beim Neutralisiren mit Ammoniak den rothbraunen Niederschlag erhalten; ein Ueberschuss von Ammoniak bringt beim Kalksalze den Niederschlag nur schwierig zum Verschwinden, beim Magnesiasalze aber sogleich, indem der weisse Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia an die Stelle tritt (H. Rose).

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Mit Schwefel verbindet sich das Arsen in mehr Verhältnissen als

mit Sauerstoff, oder es sind für mehrere Verbindungen des Arsens mit Schwefel die proportionalen Sauerstoffverbindungen noch nicht gekannt. Da sich Schwefel und Arsen oder, was dasselbe ist, Schwefel und Schwefelarsen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, so kann man auf trocknem Wege bestimmte Verbindungen der beiden Körper nur durch Zusammenschmelzen derselben in den durch ihre Aequivalente bestimmten Gewichtsverhältnissen darstellen. Schwefel (z. B. Schwefelblumen), welcher Schwefelarsen enthält, ist lebhafter gelb als reiner Schwefel, und um so dunkler gelb, je grösser die Menge des Schwefelarsens ist. Die bekanntesten Verbindungen des Arsens mit Schwefel sind die nach den Formeln: AsS_2, AsS_3 und AsS_5 zusammengesetzten Verbindungen, von denen die beiden letzteren resp. mit der arsenigen Säure und mit der Arsensäure correspondiren. Ausser diesen führt Berzelius noch die Verbindung: As_6S und Mitscherlich die Verbindung: AsS_9 an. Sämmtliche Verbindungen sind Sulfosäuren, besonders aber die Verbindung: AsS_5.

Arsensulfid (unterarsenigsaures Sulfid, Arsensulfür, Arsensubsulfür, Arsenbissulfuret, hyposulfarsenige Säure). Formel AsS_2. — Aequivalent: 107 oder 1337,5. — In 100: Arsen 70, Schwefel 30.

Diese Verbindung des Arsens mit Schwefel, für welche die proportionale Sauerstoffverbindung nicht gekannt ist, findet sich in der Natur krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen (2- und 1gliedrig), besitzt eine rubinrothe Farbe, und ist mehr oder weniger durchscheinend. Sie führt den mineralogischen Namen Realgar (auch Sandarach). Man erhält diese Verbindung künstlich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem erforderlichen Verhältnisse.

Das Arsensulfid (Realgar) ist leicht schmelzbar und erstarrt nach dem Schmelzen stets krystallinisch; es lässt sich nicht amorph erhalten. Das specifische Gewicht des natürlichen ist 3,544. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu schwefliger Säure und arseniger Säure. Salpetersäure oxydirt den Schwefel und das Arsen. Mit den Sulfobasen geht es Verbindungen ein (Hyposulfarseniite), welche meist schwerlöslich in Wasser sind. Digerirt man es im gepulverten Zustande mit Kalilauge, so entsteht ein braunschwarzes Pulver, welches, nach Berzelius, die oben erwähnte Verbindung: As_6S ist. Es entstehen nämlich gleichzeitig arsesaures Kali und Kaliumsulfarseniit.

Mit diesem Realgar ist nicht zu verwechseln, das unter den Namen: rothes Arsenikglas, rother Arsenik, Arsenikrubin, Rubinschwefel, auch Realgar und Sandarach in den Handel kommende Schwefelarsen, ein undurchsichtiges, oder doch nur an den Kanten durchscheinendes, dunkelrothes, oder bräunlichrothes Präparat der Arsenikhütten, das nicht krystallinisch, sondern glasig, also amorph ist. Es enthält mehr Schwefel als der Formel: AsS_2 entspricht, hat überhaupt keine constante Zusammensetzung, und ist meistens nicht frei von arseni-

ger Säure (Hausmann, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, S. 196). Zur Darstellung desselben unterwirft man auf den Arsenikhütten ein Gemenge von Arsenikkies und Schwefelkies aus irdenen Retorten der Destillation, schmilzt das erhaltene Product, das nach der Menge des angewandten Schwefelkieses eine dunklere oder hellere Farbe hat, in eisernen Kesseln um, wobei man Arsen oder Schwefel zusetzt, wenn es dunkler oder heller werden soll, und giesst die schmelzende Masse in eiserne Formen.

Das rothe Arsenikglas giebt ein orangegelbes Pulver und wurde früher deshalb als Malerfarbe angewandt. Ein Gemisch aus 24 Thln. Salpeter, 7 Thln. Schwefel und 2 Thln. rothem Arsenik bildet den Satz zu dem sogenannten indianischen Weissfeuer, das mit einer blendend weissen, in sehr grosser Entfernung sichtbaren Flamme verbrennt.

Arsensupersulfür (arseniges Sulfid, Arsensulfid, sulfarsenige Säure). Formel: AsS_3. Aequivalent: 123 oder 1537,5. — In 100: Arsen 61, Schwefel 39.

Dies der arsenigen Säure proportionale Schwefelarsen ist unter den Namen: Auripigmentum, Operment, Rauschgelb sehr bekannt. Es findet sich in der Natur theils krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen (2- und 2gliedrig), theils in Massen, welche aus goldgelben und goldglänzenden biegsamen Blättchen bestehen, besonders in Persien. Das specifische Gewicht ist 3,46. Es kann auf trocknem Wege, durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem erforderlichen Verhältnisse, auf nassem Wege, durch Zersetzung einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure oder einer Auflösung von Arsensuperchlorür mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Auf nassem Wege erhalten, ist es ein schön citrongelbes Pulver.

Das Arsensupersulfür schmilzt beim Erhitzen zu einer rubinrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem halbdurchsichtigen rubinrothen Glase erstarrt, das sich durch grösserer Durchsichtigkeit und helleres Pulver von dem rothen Arsenikglase unterscheidet. Verdünnte Säuren wirken nicht auf dasselbe, concentrirte Salpetersäure oxydirt sowohl das Arsen als auch den Schwefel.

Mit den Sulfobasen bildet das Arsensupersulfür ausgezeichnete Sulfosalze, es löst sich z. B. in Kaliumsulfuret, Ammoniumsulfuret und in Ammoniumsulfhydrat sehr leicht auf.

Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und selbst die Auflösungen der kolensauren Alkalien lösen das Supersulfür ebenfalls auf, wie schon oben Seite 472 angegeben worden ist. Hierbei wird ein Antheil Arsen des Schwefelarsens durch den Sauerstoff des Alkalis zu arseniger Säure oxydirt, während sich der Schwefel des Schwefelarsens mit dem Alkalimetall zu einem Sulfuret vereinigt:

$$AsS_3 \text{ und } 3\,KaO \text{ geben } AsO_3 \text{ und } 3\,KaS.$$

Die entstandene arsenige Säure tritt an Kali, das entstandene Schwe-

felkalium verbindet sich mit Schwefelarsen zu einem Sulfosalze, so dass das Resultat der Einwirkung arsenigsaures Kali und Kaliumsulfarseniit ist. Giebt man zu der entstandenen Auflösung eine Säure, z. B. Salzsäure, so fällt alles Arsen als Schwefelarsen nieder, weil der durch Zerlegung des Schwefelkaliums sich bildende Schwefelwasserstoff gerade hinreicht, um aus der arsenigen Säure alles Arsen als Schwefelarsen zu fällen.

Giebt man zu der Auflösung des Arsensupersulfürs in Ammoniakflüssigkeit oder in Kalilauge die Auflösung eines Silbersalzes, Bleisalzes u. s. w., so entstehen Schwefelsilber, Schwefelblei u. s. w., und die Flüssigkeit enthält die dem Supersulfür proportionale Sauerstoffverbindung des Arsens, die arsenige Säure (siehe oben S. 472).

Erhitzt man das Arsensupersulfür mit kohlensaurem Kali oder Natron in einer Glasröhre bis zum Schmelzen, so erhält man einen Arsenspiegel. Es bildet sich nämlich nicht Sulfarseniit (ein Sulfosalz von $As S_3$), sondern Sulfarseniat (ein Sulfosalz von AsS_5), unter Ausscheidung von metallischem Arsen:

$$5\, As S_3 \text{ geben } 3\, AsS_5 \text{ und } 2\, As.$$

und gleichzeitig entsteht Arsensäure-Salz. Dass das Arsen auf diese Weise frei wird, zeigt der Umstand, dass Arsensupersulfid: AsS_5 beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali keinen Arsenspiegel giebt, eben so wenig ein Gemenge von Supersulfür ($As S_3$) und Schwefel.

Wird das Gemenge aus Arsensupersulfür und kohlensaurem Alkali unter Wasserstoffgas erhitzt, so erhält man einen stärkeren Arsenspiegel, weil zu dem Arsen, welches auf eben beschriebene Weise frei wird, noch Arsen hinzukommt, was durch das Wasserstoffgas aus der Arsensäure des arsensauren Alkalis reducirt wird. Bei hinreichend langem Erhitzen lässt sich viel Arsen aus dem Arsensäure-Salze austreiben, es kann selbst das Alkali des Salzes frei zurückbleiben. Das Sulfarseniat bleibt hierbei unzersetzt, es wird nicht, wie man früher annahm, alles Arsen des Gemenges erhalten (H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 90, S. 565; Pharm. Centralbl. 1853, S. 46).

Ein Zusatz von Kohle zu dem Gemenge aus Arsensupersulfür und kohlensaurem Alkali wirkt wie Wasserstoffgas, veranlasst nämlich die Reduction von Arsen aus dem Arsensäure-Salze.

Es versteht sich von selbst, dass auch das Arsensupersulfid, wenn es mit kohlensaurem Alkali gemengt unter Wasserstoffgas oder mit Zusatz von Kohle erhitzt wird, einen Arsenspiegel giebt, in Folge der Reduction von Arsen aus dem Arsensäure-Salze. Uebrigens verdient bemerkt zu werden, dass sich bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf Arsensäure-Salz zuerst Arsenigsäure-Salz bildet (H. Rose a. a. O.).

Schmilzt man das Arsensupersulfür mit einem Gemenge aus kohlensaurem Natron und Cyankalium in einer Glasröhre, die unten ausgezogen und zu einer kleinen Kugel ausgeblasen ist, so erhält man alles

Arsen als Metall sublimirt (Fresenius). H. Rose giebt an, dass beim Schmelzen von Schwefelarsen mit Cyankalium nur ein Theil des Arsens reducirt werde — unter Bildung von Rhodankalium — dass sich nämlich ein Sulfosalz des Arsens bilde, in welchem das Schwefelarsen der Zersetzung durch Cyankalium widerstehe. Mit Schwefel gemengtes Schwefelarsen giebt deshalb mit Cyankalium keinen Arsenspiegel (Pharm. Centralbl. 1853, S. 393).

Das Vorhandensein von leicht reducirbaren Metallen kann die Entstehung eines Arsenspiegels beim Erhitzen eines Schwefelarsens mit Cyankalium ganz oder zum Theil verhindern. Das Metall scheidet sich dann gemeinschaftlich mit dem Arsen ab und bildet damit ein Arseniet, welches das Arsen nicht oder nur theilweis entlässt.

Das unter den Namen Operment, Auripigmentum oder gelbes Arsenikglas in den Handel kommende, auf trocknem Wege bereitete Schwefelarsen ist nicht reines Arsensupersulfür, sondern enthält oft eine sehr beträchtliche Menge von arseniger Säure, die es an Wasser und an verdünnte Säuren, auch an Weinstein abgiebt, und durch welche es natürlich im hohen Grade giftig wirkt. Der Gehalt an arseniger Säure rührt von der Art und Weise der Darstellung des Präparats her. Man unterwirft nämlich auf den Arsenikhütten, in dem Apparate, welcher zum Raffiniren des Arsenikmehls benutzt wird (S. 469), ein Gemenge von 6 bis 7 Thln. Arsenikmehl und 1 Thl. Schwefel der Sublimation und erhält so, unter Entweichen von schwefliger Säure, ein geschmolzenes Sublimat von Operment, das ein Gemenge von Schwefelarsen und arseniger Säure sein muss, da zur Verwandlung von 5 Thln. arseniger Säure in Schwefelarsen ($As\,S_3$) 4 Thle. Schwefel erforderlich sind: $2\,As\,O_3$ und $9\,S$ geben $2\,As\,S_3$ und $3\,SO_2$. In der That lässt sich auch arsenige Säure mit Schwefelarsen in wechselnden Verhältnissen zusammenschmelzen und wird dadurch gelb bis roth gefärbt (Hausmann, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, S. 199).

Das fein gemahlene natürliche, oder künstliche, und das auf nassem Wege erhaltene Operment wurden früher als gelbe Malerfarbe sehr häufig benutzt und kamen gewöhnlich unter dem Namen Königsgelb in den Handel. Jetzt ist es für diesen Zweck fast vollständig von dem Chromgelb verdrängt worden. — Man hat auch wohl das gelbe Schwefelarsen auf Zeugen befestigt, dadurch, dass man dieselben mit einer Masse bedruckte, welche arsenige Säure enthielt, und dass man sie dann durch ein Bad von Schwefelwasserstoff nahm. — Die Auflösung des Operments in Kalilauge wird in der Färbekunst als desoxydirendes Mittel und namentlich zum Desoxydiren des Indigo benutzt. — Ein Brei aus Operment, gelöschtem Kalk und Wasser (Rhusma) wird von einigen Völkern zur Entfernung des Barthaars benutzt, kann aber durch Calciumsulfhydrat vollständig ersetzt werden (Bd. II. 2, S. 398).

Arsensupersulfid (Arsensulfid, Sulfarsensäure). Formel: $As\,S_5$. Aequivalent: 155 oder 1937,5. — In 100: Arsen 48,4, Schwefel 51,6.

Aus einer Auflösung von Arsensäure scheidet Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit dies der Arsensäure proportionale Schwefelarsen ab (Seite 479). — Leitet man durch eine Auflösung von arsensaurem Kali Schwefelwasserstoff, so lange, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wird, so wird das arsensaure Kali in ein Sulfosalz, in Kaliumsulfarseniat verwandelt und setzt man hierauf Salzsäure hinzu, so fällt die Sulfarsensäure oder das Arsensupersulfid nieder.

Das Arsensupersulfid ist gelb, etwas blasser als das Supersulfür, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen Masse. Gegen Auflösungsmittel verhält sich dasselbe im Allgemeinen wie das Supersulfür, nur dass natürlich unter den betreffenden Umständen nicht Arsenigsäure-, sondern Arsensäure-Verbindungen aus demselben erhalten werden. So löst es sich in Kalilauge und concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Bildung von einem Sulfosalze und von Arsensäure-Salze (S. 479). Weil bei der Behandlung desselben mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit Schwefel hinterbleibt und weil kochender Alkohol Schwefel daraus aufnimmt, wird es von Einigen für ein Gemenge von Supersulfür und Schwefel gehalten (a. a. O.).

Das Arsensupersulfid ist eine Sulfosäure, welche mit den Sulfobasen die Sulfoarseniate bildet. Digerirt man eine Auflösung von Schwefelnatrium mit Arsensupersulfid oder mit Arsensupersulfür und so viel Schwefel, dass sich Arsensupersulfid bilden kann, so erhält man, beim Erkalten der abgedampften Auflösung grosse, farblose oder gelbliche, 2- und 1gliedrige rhombische Prismen von Natriumsulfarseniat: $3\,NaS, As\,S_5 + 15$ aq., welche sich an der Luft nicht verändern (Pogg. Annalen, Bd. 52, S. 239; Bd. 90, S. 40). Auch durch Behandeln der Lösungen der arsensauren Alkalien mit Schwefelwasserstoffgas lassen sich Lösungen der Sulfarseniate darstellen (siehe oben). Durch Vermischen der löslichen Sulfosalze mit verschiedenen Metallsalzlösungen, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxydsalzauflösungen, können unlösliche Sulfosalze erhalten werden.

Phosphorarsen. Phosphor schmilzt mit Arsen leicht unter Wasser zu einer schwarzen, glänzenden, spröden Masse zusammen (Berzelius), und der im Handel vorkommende Phosphor ist bekanntlich sehr häufig arsenhaltig (Bd. II. 1, S. 500).

Verbindungen mit den Halogenen.

Man kennt bis jetzt nur die der arsenigen Säure entsprechenden Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsensuperchlorür (Arsenchlorid). Formel: $AsCl_3$. Aequivalent: 181,38 oder 2267. — In 100: Arsen 41,4, Chlor 58,6.

Arsenmetall verbrennt in Chlorgas zu Superchlorür.

Man giebt zu der Darstellung der Verbindung das Arsen in Stücken in eine tubulirte Retorte und erwärmt es, indem man trocknes Chlorgas

durch den Tubulus einströmen lässt. Durch gelindes Erhitzen treibt man die flüchtige und flüssige Verbindung in die angelegte Vorlage über und rectificirt sie wiederholt über gepulvertes Arsen in einem ganz trocknen Apparate.

Man erhält das Superchlorür auch durch Erhitzen von 1 Thl. Arsen mit 6 Thln. Quecksilberchlorid in einer Retorte, so wie durch Destillation eines Gemenges aus Kochsalz und arseniger Säure mit Vitriolöl (Gmelin). Erhitzt man arsenige Säure mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte, so destilliren zwei Flüssigkeiten über, eine schwerere, welche Arsensuperchlorür ist, und eine leichtere, eine Auflösung des Superchlorürs in Salzsäure (Penny und Wallace, Pharm. Centralbl. 1853, S. 64). Ein nicht völlig wasserfreies Product lässt sich durch Rectification mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure wasserfrei machen.

Das Arsensuperchlorür ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 2,05 specif. Gewichte bei 0° C. Es ist höchst giftig, erstarrt noch nicht bei — 29° C., raucht an der Luft und siedet bei 134° C. (Pierre). Der Dampf desselben besitzt das specif. Gewicht: 6,3, so dass 1 Vol. desselben $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas enthält.

Mit wenig Wasser, mit Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen lässt es sich vermischen. Die Lösung der arsenigen Säure in concentrirter Salzsäure kann als eine Lösung des Superchlorürs betrachtet werden. Durch viel Wasser wird es, besonders beim Erwärmen, zerlegt, es entstehen Salzsäure und arsenige Säure, welche letztere sich zum grössten Theile ausscheidet.

Phosphor und Schwefel lösen sich in der Wärme in dem Superchlorür auf, krystallisiren beim Erkalten wieder heraus. — Ammoniakgas wird davon in reichlicher Menge absorbirt; es bildet sich ein weisser starrer Körper, welcher von Wasser und Weingeist aufgenommen wird und aus dieser Auflösung unverändert krystallisirt (H. Rose, siehe Pasteur, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 307).

Wegen der Flüchtigkeit des Arsensuperchlorürs wird die Salzsäure arsenhaltig, wenn man zu deren Darstellung arsenhaltige Schwefelsäure anwendet, und verflüchtigt sich Arsen, wenn man arsenige Säure mit Salzsäure erhitzt, was für gerichtlich-chemische Untersuchungen von Wichtigkeit ist. Unterhalb der Temperatur von 100°C. ist die Verflüchtigung unbedeutend, oberhalb dieser Temperatur sehr bedeutend (Diesing). Erhitzt man arsenhaltige Speisen, Contenta u. s. w. in einer Retorte mit Kochsalz und Schwefelsäure, so geht das Arsen als Chlorarsen in die Vorlage und es resultirt ein arsenhaltiges Destillat. Die Abwesenheit von oxydirenden Substanzen, z. B. von Salpetersäure, ist erforderlich. Das Kochsalz muss überwiegend sein, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, welche das Destillat ungeeignet macht für die Arsenprobe nach Marsh. Man hat hierauf ein Verfahren gegründet, das Arsen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nachzu-

weisen (Schneider, Pogg. Annalen, Bd. 85, S, 433; Pharm. Centralbl. 1852, S. 453; vergl. auch ebendaselbst 1853, S. 64; Fyfe, Journal für praktische Chemie, Bd. 55, S. 103).

Eine Verbindung von Arsensuperchlorür mit Chlorschwefel entsteht, nach H. Rose, durch Zusammenbringen von Schwefelarsen: AsS_3 mit trocknem Chlorgase. Sie ist eine braune Flüssigkeit, wird durch Wasser zersetzt und entspricht der Formel: $AsCl_3$, 3 SCl.

Arsensuperbromür, $AsBr_3$, wird durch Eintragen von pulverisirtem metallischen Arsen in Brom, bis zur Sättigung, und Destillation der entstandenen Masse dargestellt. Es geht als farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage über, erstarrt aber bald in derselben. Es schmilzt bei 20 bis 25° C. und siedet bei 220° C. Durch Wasser wird es zerlegt, es entstehen Bromwasserstoffsäure und arsenige Säure (Serullas).

Arsensuperjodür: AsJ_3. — In 100: Arsen 16,4, Jod 83,6.

Arsen und Jod lassen sich direct, durch vorsichtiges Zusammenschmelzen, in dem erforderlichen Verhältnisse, in einer Retorte, vereinigen. Das resultirende Superjodür tritt als orangerothe glänzende krystallinische Masse auf (Plisson). Nach Bette ist es indess nicht möglich, auf diesem Wege ein vollkommen reines Product zu erhalten, sondern muss man, zur Erzielung eines solchen, ein inniges Gemenge aus 3 Thln. Jod und 1 Thl. Arsen der Sublimation unterwerfen. Das Superjodür sublimirt zwar sehr leicht in ziegelrothen glänzenden Blättchen, aber es fällt, wegen der lockeren Beschaffenheit, immer wieder zurück, und man muss es deshalb oft wiederholt aus dem Sublimirgefässe entfernen. Berzelius empfiehlt deshalb, gewiss sehr zweckmässig, die Sublimation in einer Retorte auszuführen, deren Bauch ganz im Sande liegt, so dass das Sublimat sich in dem Halse der Retorte ablagern muss.

Kocht man die, durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Jod und 1 Thl. Arsen erhaltene Masse mit Weingeist, so löst dieser das Superjodür, und beim Erkalten scheidet sich dasselbe in schön ziegelrothen glänzenden Blättchen ab, die man durch Auflegen auf oft zu wechselndes Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreien muss. Die Ausbeute ist indess sehr gering (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 33, S. 349).

Auf nassem Wege hat Plisson das Superjodür dargestellt durch Kochen von 3 Thln. Arsenpulver und 10 Thln. Jod mit Wasser, Filtriren der Lösung und Abdampfen zur Krystallisation oder bis zur Trockne. Nach Bette erhält man es aber im letzten Falle stets gemengt mit arseniger Säure, da während des Abdampfens Jod (und Jodwasserstoff) entweicht.

Meurer leitet, zur Bereitung des Superjodürs, durch eine Auflösung von 1 Thl. Jod in 32 Thln. Weingeist Arsenwasserstoff (aus Arsenzink entwickelt) bis zur Entfärbung und verdampft die entstandene Lösung zur Krystallisation (Archiv für Parm., Bd. 52, S. 1). Die höchst giftige

Wirkung des Arsenwasserstoffs macht diese Methode sehr gefährlich für den Arbeiter.

Das Arsensuperjodür ist als Arzneimittel beim Krebs angewandt worden, und es hat deshalb Wackenroder zur Erzielung eines *Liquor Superjodureti Arsenici* von constanter Zusammensetzung die folgende Vorschrift gegeben. 1 Thl. fein zerriebenes reines Arsen und 6 Thle. trocknes Jod werden in einer Digerirflasche mit ohngefähr 100 Thl. Wasser übergossen und damit bei gelinder Wärme digerirt. Die entstandene Auflösung wird bei der gelindesten Wärme, zuletzt am besten ohne alle Erwärmung, verdampft und das rückständige Salz in 2880 Thln. Wasser aufgelöst. Eine Drachme dieser Auflösung enthält $^1/_8$ Gran Arsensuperjodür oder $^1/_{48}$ Gran Arsen und $^5/_{48}$, also ohngefähr $^1/_{10}$ Gran Jod.

Arsensuperfluorür: $AsFl_3$. Man erhält das Arsensuperfluorür durch Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. Flussspath und 1 Thl. arseniger Säure mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem bleiernen Destillationsapparate. Es verdichtet sich in der Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit von 2,7 specif. Gewicht, die an der Luft stark raucht und bei 63° C. siedet (Unverdorben). Es wird von Wasser so zerlegt, dass arsenige Säure und eine Arsen-Fluorwasserstoffsäure entsteht, welche beim Neutralisiren mit Basen entsprechende Salze liefert (Berzelius).

Verbindungen mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, Arsenwasserstoffgas. Formel: H_3As. — In 100: Wasserstoff 3,85, Arsen 96,15.

Diese von Scheele entdeckte Verbindung des Arsens mit Wasserstoff ist dem Ammoniak analog zusammengesetzt. Man erhält dieselbe dadurch, dass man eine Legirung aus gleichen Theilen Zink und Arsen in einem Gasentwickelungsapparate mit, durch 3 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure, oder mit Salzsäure übergiesst.

Bringt man in ein Gasentbindungsgefäss, worin mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure reines Wasserstoffgas entwickelt wird, eine Auflösung von arseniger Säure oder Arsensäure, so erfolgt die Oxydation des Zinks nicht allein auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, sondern zugleich auf Kosten des Sauerstoffs dieser Säuren, und das reducirte Arsen vereinigt sich im *status nascens* mit dem ebenfalls im *status nascens* sich befindenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff, welches sich dem Wasserstoffgase beimengt. Jede Spur von vorhandenen Arsensäuren giebt auf diese Weise Veranlassung zur Bildung von Arsenwasserstoff, was man als Mittel zur Nachweisung von Arsen benutzt (Marsh).

Der Arsenwasserstoff ist farblos, besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, welcher verschieden ist von dem Geruche des verdampfenden Arsens. Es ist das gefährlichste Gift, indem selbst die kleinste eingeathmete Menge höchst nachtheilige Wirkungen ausübt, so dass man also

bei dem Experimentiren mit demselben kaum vorsichtig genug sein kann. Gehlen starb in Folge des Einathmens dieses Gases. Das specif. Gewicht desselben ist, nach Dumas, 2,695. Bei — 40° C. wird es flüssig. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich gänzlich indifferent, von Wasser wird es in geringer Menge absorbirt.

Die Bestandtheile sind in dem Arsenwasserstoff nur sehr lose gebunden, so dass es ungemein leicht Zersetzung erleidet.

Lässt man Arsenwasserstoffgas durch eine Glasröhre strömen, welche an einer Stelle mittelst einer Spirituslampe zum Rothglühen erhitzt ist, so zerfällt es in Wasserstoffgas und Arsen, welches letztere sich in dem kalten Theile der Röhre ansetzt. Auf gleiche Weise wird auch das Arsenwasserstoffgas in dem arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffgase zersetzt, welches in den oben angegebenen Fällen auftritt.

An der Luft entzündet, verbrennt das Arsenwasserstoffgas mit bläulich weisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Wird aber die Flamme desselben bei dem Verbrennen stark abgeglüht oder der Luftzutritt gemindert, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsen scheidet sich im metallischen Zustande aus. Hält man z. B. in die Flamme desselben eine Porzellanschale, so entsteht auf dieser ein braunschwarzer glänzender Fleck von metallischem Arsen. Ein arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas verhält sich eben so, und man benutzt dies Verhalten als vorzügliches Erkennungsmittel des Arsens (Marsh).

Durch Chlor, Brom, Jod, so wie durch Salpetersäure und ähnliche kräftig oxydirende Substanzen, wird das Arsenwasserstoffgas sehr leicht zersetzt. Leitet man das Gas durch concentrirte Salpetersäure, so resultirt eine Lösung von arseniger Säure und Arsensäure.

Auch durch Lösungen der meisten Metallsalze wird das Gas zersetzt. Gehört die Base des Metallsalzes zu den Oxyden der sogenannten edlen Metallen, zu den leicht desoxydirbaren Oxyden, so werden sowohl der Wasserstoff als auch das Arsen durch den Sauerstoff derselben oxydirt; gehört aber die Base nicht zu den leicht desoxydirbaren Oxyden, so wird nur der Wasserstoff dadurch oxydirt und es entsteht ein Arsenmetall. So fällt z. B. der Arsenwasserstoff aus der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure (Unterscheidung von Antimonwasserstoffgas, welches Antimonsilber fällt), während es aus der Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Arsenkupfer ($Cu_3 As$) niederschlägt. Die letztere Auflösung ist es, welche man gewöhnlich zur Ermittelung der Reinheit des Arsenwasserstoffs anwendet, sie muss nämlich das Gas vollständig absorbiren, was nicht geschehen kann, wenn dem Gase Wasserstoffgas beigemengt ist. — Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird von dem Arsenwasserstoff metallisches Gold niedergeschlagen und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure. — Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid fällt das Arsenwasserstoffgas eine Verbindung von Arsen, Quecksilber und Chlor (H. Rose). Nach Soubeiran ist

die Lösung des Quecksilbersublimats ein höchst empfindliches Reagens auf Arsenwasserstoffgas, indem die geringste Menge desselben darin eine weisse Trübung hervorbringt.

Die besten Mittel, das Arsen aus dem Gase in eine andere, fassbarere Form zu bringen, sind, abgesehen von der Ausscheidung des Arsenmetalls durch Erhitzen, die Lösungen von Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd. Die erstere zerlegt, nach Jacquelain, das Gas vollständig und leicht, wie es vorhin angegeben, und erhitzt man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so wird der Ueberschuss des Goldes gefällt, so dass dann nur arsenige Säure und Schwefelsäure in derselben vorhanden sind. Auch die Lösung des salpetersauren Silberoxyds zerlegt das Gas vollständig, und aus der entstehenden Lösung von arseniger Säure kann das überschüssige Silber ebenfalls leicht durch Salzsäure fortgeschafft werden. Vor der Entfernung des Silbers aus der Lösung erhält man durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Dass Antimon nicht in Lösung geht, wenn Antimonwasserstoffgas dem Arsenwasserstoffgase beigemengt war, ist schon oben angegeben worden.

Eine arsenreichere Verbindung des Arsens mit Wasserstoff scheidet sich beim Behandeln von Arsenkalium mit Wasser als ein kastanienbraunes Pulver aus. Davy erhielt eine ähnliche Verbindung, indem er Arsenmetall als negativen Pol (als Chlorid) bei der Zersetzung des Wassers durch die Volta'sche Säule benutzte.

Arsenmetalle.

Das Arsen schliesst sich, wie schon oben S. 466 angegeben, auch dadurch den nichtmetallischen Elementen an, dass es mit vielen anderen Metallen wirkliche Verbindungen von constanter Zusammensetzung bildet, nicht den gewöhnlichen Legirungen ähnliche Verbindungen giebt. Man spricht deshalb auch häufiger von Arsenmetallen als von Arsenlegirungen. Mehrere dieser Verbindungen sind S. 464 unter den Arsenikerzen aufgeführt.

Mit Kalium und Natrium verbindet sich das Arsen unter starker Wärmeentwickelung. Die entstandenen Verbindungen geben mit Wasser: Kali und Natron, Arsenwasserstoffgas entweicht und Arsen (auch starrer Arsenwasserstoff) scheidet sich aus. Mit Alkalien geschmolzen, giebt das Arsen ein Gemenge von Arsenmetall und arsenigsaurem Metalloxyd (Arsenikleber).

Mit Eisen lässt sich das Arsen zu einer spröden Masse zusammenschmelzen. Das in der Natur vorkommende weisse krystallinische Arseneisen, welches sich vorzüglich bei Reichenstein in Schlesien findet, und als Material für die Gewinnung des Arseniks dient, ist nach der Formel: $FeAs$ zusammengesetzt. Der Arsenikkies ist eine Verbindung von Arseneisen mit Schwefeleisen (S. 464).

Mit Kobalt verbunden findet sich das Arsen in dem wichtigen Kobalterze, dem Speisskobalt (S. 3 u. 464). Der Glanzkobalt ist eine Verbindung von Arsenkobalt und Schwefelkobalt (a. a. O.).

Mit Nickel kann das Arsen sehr leicht durch Schmelzen vereinigt werden. Der Kupfernickel ist Arsennickel (S. 40 und 464), der Nickelglanz ist eine Verbindung von Arsennickel und Schwefelnickel (S. 40). In der Kobaltspeisse finden sich bisweilen Krystalle von Ni_3As (Wöhler).

Mit Kupfer bildet das Arsen leicht eine weisse Legirung, welche aber an der Luft anläuft, mit Blei eine spröde Legirung, die in dem Bleischrot enthalten ist, mit Zinn eine weisse Legirung, welche, wenn sie auf 15 Thle. Zinn 1 Thl. Arsen enthält, in breiten Blättern krystallisirt (Berzelius' Lehrbuch).

Zur Bestimmung und Scheidung des Arsens. — Enthält eine Lösung Arsensäure, so lässt sich die Menge derselben auf die Weise bestimmen, dass man zu der Lösung eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds setzt, und damit zur Trockne eindampft, den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt und dann wägt. Was der Rückstand mehr wiegt als das angewandte Bleioxyd, ist Arsensäure, die natürlich im Rückstande als arsensaures Bleioxyd enthalten ist. Die Menge des zugesetzten Bleioxyds muss das Fünffache bis Sechsfache der vorhandenen Arsensäure betragen. Es versteht sich von selbst, dass diese Methode der Bestimmung nur anwendbar ist, wenn sich in der Lösung keine Substanzen befinden, welche feuerbeständig sind oder welche mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben. Selbst Ammoniak schadet, weil es beim Erhitzen reducirend wirkt; Salpetersäure allein schadet nicht (H. Rose).

Unter gleichen Umständen kann auch die arsenige Säure auf diese Weise bestimmt werden. Man setzt dann der Lösung ausser Bleioxyd auch Salpetersäure hinzu, dampft ein, glüht den Rückstand und wägt ihn. Die arsenige Säure wird vollständig in Arsensäure verwandelt. Aus der Menge der Arsensäure bestimmt man die Menge der arsenigen Säure.

Die Arsensäure lässt sich sehr bequem und sehr vollständig aus einer Lösung als arsensaure Ammoniak-Magnesia fällen und auf diese Weise quantitativ bestimmen. Unter welchen Umständen diese Methode der Bestimmung anwendbar ist, braucht wohl kaum gesagt zu werden: im Allgemeinen unter denselben Umständen, unter denen die Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia ausführbar ist, das heisst, die Lösung darf nicht durch Ammoniak gefällt werden. Man wendet zur Fällung entweder eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia an, zu welcher man soviel Salmiak gegeben hat, dass Ammoniak in derselben keinen Niederschlag hervorbringt, oder aber eine Lösung von Chlorammonium-Magnesium. Die zu fällende Flüssigkeit wird ammoniakalisch gemacht, dann wird ihr die Lösung des Magnesiasalzes zugegeben. Man

lässt den Niederschlag sich gut absetzen, sammelt ihn nach etwa zwölf Stunden auf einem Filter und wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Ueber Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ist er: $2\,MgO\,AmO,\ AsO_5 + 12\,aq.$ (39,79 Proc. Arsensäure), bei 100°C. getrocknet ist er: $2\,MgO\,AmO,\ AsO_5 + HO$ (60,5 Proc. Arsensäure). Es ist am besten ihn bei 100° zu trocknen, da das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgt. Geglüht darf der Niederschlag nicht werden (Seite 484).

Da sich arsenige Säure in einer Flüssigkeit sehr leicht in Arsensäure verwandeln lässt, und da sich aus Schwefelarsen ebenfalls leicht eine Flüssigkeit darstellen lässt, welche alles Arsen als Arsensäure enthält, so ist die eben beschriebene Bestimmung der Arsens, durch Fällung als arsensaure Ammon-Magnesia, von grosser Wichtigkeit und von sehr allgemeiner Anwendbarkeit.

Um in einer Flüssigkeit die arsenige Säure in Arsensäure überzuführen, giebt man zu derselben erst Salzsäure, und dann, nach und nach in kleinen Antheilen, chlorsaures Kali, stellt sie an einen mässig warmen Ort und lässt sie so lange stehen bis der Geruch ziemlich verschwunden ist. Zu starke Erhitzung oder Verdampfung ist sorgfältig zu vermeiden, weil dann Chlorarsen entweicht. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniakflüssigkeit und Magnesiasalz-Lösung versetzt u. s. w.

Um das Schwefelarsen zu oxydiren, wird dasselbe mit Königswasser oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali übergossen und bei gelinder Wärme digerirt, bis der Schwefel, welcher sich hierbei stets ausscheidet, durch seine rein gelbe Farbe erkennen lässt, dass er frei ist von Schwefelarsen. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man dann, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Magnesiasalz die Arsensäure.

Die Scheidung der Säuren des Arsens von den Alkalien, die Bestimmung dieser Säuren in den Alkalisalzen hat natürlich keine Schwierigkeit. Aus der Lösung des arsensauren Alkalis wird die Arsensäure unmittelbar durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Magnesiasalz-Lösung gefällt, aus der Lösung von arsenigsaurem Kali oder Natron erst dann, nachdem darin die arsenige Säure auf angegebene Weise durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Arsensäure umgewandelt worden ist.

Nach H. Rose lässt sich die Analyse der Kali- und Natron-Salze der Säuren des Arsens auch sehr gut durch Erhitzen derselben mit Salmiak bewerkstelligen, wie die Analyse der Zinnsäure-Salze der Alkalien (Seite 360). Die Zersetzung erfolgt sehr leicht, meist schon durch einmalige Anwendung von Salmiak. Es bleibt Chlormetall zurück, aus dessen Gewichte die Menge des Alkalis berechnet wird. Die Menge der Arsensäure ergiebt sich aus dem Verluste. Dass man die Operation des Erhitzens an einem Orte auszuführen hat, wo das entweichende Chlorarsen nicht schaden kann, versteht sich von selbst.

Die Scheidung der Säuren des Arsens von den alkalischen Erden, den Erden und denjenigen Erzmetalloxyden, aus deren sauren Salzlösun-

gen Schwefelwasserstoff nicht Schwefelmetalle fällt (Manganoxyde, Eisenoxyde, Kobaltoxydul, Zinkoxyd), auch die Scheidung der Arsensäuren, wenn Borsäure und Phosphorsäure neben ihnen vorkommen, lässt sich durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligen. Man leitet in die, am besten mit Hülfe von Salzsäure bewerkstelligte, stark verdünnte Lösung sehr anhaltend Schwefelwasserstoffgas und stellt sie hierauf an einen mässig warmen Ort. Ist arsenige Säure vorhanden, so wird die Fällung des Arsens als Schwefelarsen auf diese Weise leicht und vollständig erreicht, aber die Arsensäure lässt auf diese Weise nur schwierig das Arsen als Schwefelarsen vollständig fallen (S. 479). Man thut dann wohl das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas und das Hinstellen an einen erwärmten Ort zu wiederholen.

Aus dem Gewichte des so erhaltenen Schwefelarsens: AsS_3 oder AsS_5 kann die Menge des Arsens nicht wohl direct berechnet werden, weil demselben fast immer Schwefel beigemengt ist, der durch die lange Einwirkung der Luft auf den Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Man stellt sich deshalb aus demselben, auf oben angegebene Weise, durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, eine Lösung dar, welche Arsensäure enthält, und fällt aus dieser arsensaure Ammon-Magnesia. In diesem Falle braucht das Schwefelarsen nicht auf einem gewogenen Filter gesammelt zu werden, man kann es feucht mit dem Filter oxydiren. — Oder man oxydirt einen gewogenen Theil des ganzen bei 100° C. getrockneten und gewogenen Schwefelarsens mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel auf einem Filter und wägt ihn, fällt aus der Flüssigkeit die darin enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbarium als Schwefelsäure, wägt den schwefelsauren Baryt und berechnet daraus die Menge des Schwefels. Wird die Gesammtmenge des so erhaltenen und berechneten Schwefels von dem Gewichte des angewandten Schwefelarsens abgezogen, so ergiebt die Differenz die Menge des darin enthaltenen Arsens.

Da, wie angegeben, die vollständige Zersetzung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoffgas grosse Sorgfalt erfordert und ausserdem in manchen Fällen das neben der Arsensäure vorhandene Metall, so z. B. Zink, in den Niederschlag eingeht (Wöhler), so ist es im Allgemeinen anzurathen die Arsensäure, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, zu arseniger Säure zu desoxydiren, was durch schweflige Säure geschehen kann. Man erwärmt die Flüssigkeit, setzt nach und nach zu ihr wässerige schweflige Säure und verjagt schliesslich den Ueberschuss dieser Säure durch Erhitzen. Auch eine Lösung von schwefligsaurem Alkali kann anstatt der wässerigen schwefligen Säure genommen werden, wobei darauf zu achten, dass die Flüssigkeit sauer bleibt.

In welchen Fällen die Scheidung der Säuren des Arsens von den oben genannten Basen durch Schwefelwasserstoffgas, ersetzt werden kann oder ersetzt werden muss durch einen anderen Weg, leuchtet ein. Sind

Baryt oder Strontian in der Flüssigkeit vorhanden, so würde bei der Behandlung derselben mit schwefliger Säure Baryt und Strontian niederfallen, man wird also diese Basen vorher durch Schwefelsäure entfernen müssen. Auch wenn die Behandlung mit schwefliger Säure nicht ausgeführt wird, können geringe Mengen von Schwefelsäure in die Flüssigkeit kommen, wenn Körper in der Flüssigkeit enthalten sind, welche oxydirend auf das Schwefelwasserstoffgas wirken, z. B. Salpetersäure. Hat man reinen arsensauren Baryt oder Strontian zu analysiren, so kann man dieselben, nachdem sie durch Erhitzen entwässert und gewogen sind, in verdünnter Salzsäure lösen und die Basen aus der Lösung durch Schwefelsäure als Schwefelsäure-Salze fällen. Aus der Menge des Schwefelsäure-Salzes berechnet man die Menge der Base; die Menge der Arsensäure ergiebt sich aus dem Verluste. Auch arsensaurer Kalk lässt sich auf diese Weise analysiren, nur muss man bei der Fällung des schwefelsauren Kalks Weingeist zusetzen und denselben mit Weingeist auswaschen, da derselbe in Wasser nicht unlöslich ist. Selbst bei arsensaurem Strontian ist die Anwendung von Weingeist rathsam. Die Arsenigsäure-Salze der eben genannten Basen, Baryt, Strontian und Kalk, können auf gleiche Weise analysirt werden, nachdem man in denselben durch Uebergiessen mit Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes die arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt hat.

Sind neben den Säuren des Arsens Erzmetalloxyde der genannten Gruppe vorhanden, deren Fällung durch Ammoniak, aus den Lösungen ihrer Salze, durch einen Zusatz von Weinsäure verhindert wird, z. B. Eisenoxyd, so braucht ebenfalls die Fällung mit Schwefelwasserstoffgas nicht ausgeführt zu werden. Man giebt dann zu der Lösung Weinsäure in hinreichender Menge, fügt hierauf Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und fällt hierauf die Arsensäure durch ein Manesiasalz als arsensaure Ammon-Magnesia. Die Scheidung des Arsens als Schwefelarsen durch Schwefelwasserstoffgas behält aber stets den Vorzng vor dieser Methode der Scheidung.

Die Scheidung der Säuren des Arsens von denjenigen Erzmetalloxyden, deren Metalle aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber unlöslich sind in Schwefelammonium, z. B. Blei, Quecksilber, Cadmium, Wismuth, Kupfer, kann durch Schwefelammonium bewerkstelligt werden. Man macht die saure Lösung, worin sich die Arsensäuren neben solchen Metalloxyden befinden, ammoniakalisch, giebt dann eine hinreichende Menge von Schwefelammonium hinzu und digerirt längere Zeit bei erhöhter Temperatur. Nach völligem Erkalten sammelt man die ungelösten Schwefelmetalle auf einem Filter und süsst sie mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt ist. Aus dem Filtrate, welches Schwefelarsen in Schwefelammonium gelöst, also ein Sulfosalz des Arsens enthält, fällt man durch Zusatz von Salzsäure, oder besser Essigsäure, das Schwefelarsen, das man dann weiter verarbeitet. Auf gleiche Weise lassen sich auch

die Säuren des Arsens von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinns und Kobalts trennen, wenn man nicht den dafür oben angegebenen Weg vorzieht, aber es ist dann, nach H. Rose, besser, die Verbindungen in fein zerriebenem Zustande mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel im Porzellantiegel zu schmelzen und aus der erkalteten Masse das lösliche Arsensulfosalz durch Wasser auszuziehen, welches die Schwefelverbindungen der genannten Metalle ungelöst lässt.

In mehreren Fällen kann die Trennung der Säuren des Arsens von den Oxyden der Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, bequemer auf andere Weise, als durch Schwefelammonium erreicht werden. Arsensaures Silberoxyd lässt sich z. B. leicht auf die Weise analysiren, dass man aus der Lösung desselben in Salpetersäure das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber und aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe ammoniakalisch gemacht ist, die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia fällt. Mit der leicht zu ersehenden Abänderung ist auch das arsenigsaure Silberoxyd zu analysiren. Arsensaures Bleioxyd kann durch Schwefelsäure zersetzt werden, nachdem man es in Salpetersäure gelöst hat. Man verjagt aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung die Salpetersäure durch Verdampfen und behandelt den Rückstand mit Wasser und Weingeist. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Bleioxyde berechnet man die Menge des Bleioxyds. Die Arsensäure wird durch den Verlust bestimmt oder als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt, nachdem man den Weingeist wenigstens zum grössten Theil hat verdampfen lassen. Auch arsenigsaures Bleioxyd ist so zu analysiren, wobei man die arsenige Säure, vor der Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure, oder auch nach derselben, in Arsensäure verwandelt (siehe oben Scheidung der Arsensäure von Baryt, Strontian u. s. w.).

Sind Legirungen des Arsens mit Erzmetallen der im Vorhergehenden angeführten Gruppen, z. B. Eisen, Kobalt, Blei, Kupfer, Silber u. a. zu analysiren, so stellt man sich durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, Königswasser, oder Salzsäure und chlorsaurem Kali, eine Lösung dar und behandelt diese weiter auf dem zweckmässigsten der angegebenen Wege.

Grosse Schwierigkeiten hat die Scheidung des Arsens von denjenigen Metallen, die, von analytischem Gesichtspunkte aus, mit ihm zu ein und derselben Gruppe gehören, deren Schwefelmetalle nämlich, wie Schwefelarsen, von Schwefelammonium gelöst werden, so Zinn und Antimon. Die Scheidung von Zinn scheint auf den ersten Blick leicht zu bewerkstelligen, da concentrirte Salpetersäure das Zinn zu unlöslichem Zinnoxyd, das Arsen zu löslicher Arsensäure oxydirt, bei näherer Untersuchung zeigt sich indess dieser Weg unbrauchbar. Aus einer Legirung von Zinn und Arsen bringt nämlich Salpetersäure keineswegs alles Arsen in Lösung, es bleibt ein beträchtlicher Theil der entstandenen Arsensäure bei dem Zinnoxyd, und geht die Menge des Arsens nicht über 5 Proc. hinaus, so wird alle Arsensäure von dem Zinnoxyd zurückgehal-

ten und es findet sich keine Arsensäure in der Flüssigkeit. Nach H. Rose wird die Scheidung am besten auf folgende Weise ausgeführt.

Liegt eine Legirung von Zinn und Arsen vor, so oxydirt man dieselbe, im feinzertheilten Zustande, in einem geräumigen Porzellantiegel, durch Auftröpfeln von Salpetersäure, wobei man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt hält. Hat die heftige Reaction aufgehört, so bringt man noch Salpetersäure in den Tiegel, dampft den Inhalt im Wasserbade ein und trocknet den Rückstand schliesslich im Luftbade bei 100° C., bis er nicht mehr am Gewichte verliert. Von den oxydirten Metallen wird nun ein Theil in eine Kugelröhre gebracht, abgewogen und in einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffgases erhitzt. Man beginnt das Erhitzen nicht eher als bis der Apparat völlig mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt ist und steigert die Hitze sehr allmälig. Es entweichen Schwefel und Schwefelarsen, welche man mit Hülfe der Spiritusflamme, so weit es geht, in Ammoniakflüssigkeit treibt, die sich in einem kleinen Kolben befindet. Der betreffende Schenkel der Kugelröhre ist deshalb zu einem fast rechten Winkel herab gebogen und taucht in die Ammoniakflüssigkeit. Dieser Schenkel muss sehr weit sein, damit er nicht von dem Sublimate verstopft werde.

Sobald der Inhalt der Kugel nicht mehr flüchtige Producte ausgiebt, lässt man den Apparat erkalten und schneidet dann den Theil der Glasröhre ab, worin sich Sublimat befindet. Das Abgeschnittene bringt man in erwärmte Kalilauge, welche das Sublimat leicht löst. Die Lösung und das Abspühlwasser vereinigt man mit der ammoniakalischen Flüssigkeit im kleinen Kolben, verjagt den Ueberschuss von Ammoniak aus der Flüssigkeit durch Erhitzen, säuert sie dann vorsichtig mit Salzsäure an und bewirkt durch Zusatz von chlorsaurem Kali und Erwärmen die Oxydation des Schwefelarsens. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia.

Der Rückstand in der Kugel ist Schwefelzinn, indess nicht genau das Sulfuret: SnS, weshalb man aus dem Gewichte desselben das Gewicht des Zinns nicht berechnen kann. Man schüttet das Schwefelzinn in einen kleinen Porzellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd.

Hat man die beiden Metalle als Schwefelverbindungen, so werden diese natürlich ohne Weiteres auf angegebene Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Sind z. B. durch Schmelzen einer Legirung oder Verbindung mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel und Behandeln der Schmelze mit Wasser die in alkalischen Sulfureten unlöslichen Schwefelmetalle getrennt worden, so fällt man aus der verdünnten alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure Schwefelzinn und Schwefelarsen, trocknet diese bei 100° C. und behandelt einen gewogenen Antheil, wie angegeben, unter Schwefelwasserstoffgas (H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie).

Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungen.

Die arsenige Säure, der weisse Arsenik, äussert ihre giftigen Wirkungen auf alle Thierclassen und selbst auf den Organismus der Pflanzen. Am stärksten zeigt sich die Wirkung auf den thierischen Organismus, wenn die arsenige Säure durch Einspritzung in eine Vene in unmittelbare Berührung mit dem Blutstrome tritt, oder wenn sie durch Aufbringen auf frische Wunden, Geschwüre u. s. w. dem Blute unmittelbar zugeführt wird. Dass das Einathmen der Dämpfe, die Application auf die Schleimhaut der Nase, des Mastdarms u. s. w., ja selbst die Einreibung auf die unverletzte Haut Vergiftungsfälle hervorrufen, davon zeugen mehrfache Beobachtungen.

Die arsenige Säure wirkt auf doppelte Weise vergiftend, nämlich corrosiv auf die organischen Flächen, mit denen sie in Berührung tritt, also z. B. durch örtliche Entzündung des Magens und Darmcanals und dann eigenthümlich deprimirend auf das Nervenleben, zumal das Medullarsystem. Je schneller die Aufnahme derselben in den Kreislauf erfolgt, desto mehr tritt die letztere Art der Wirkung in den Vordergrund, und eigenthümliche Nervenzufälle sind es, die dann die Hauptrolle spielen, während die Localerscheinungen nur im geringen Grade vorhanden sind oder ganz zurücktreten. Dies pflegt besonders zu geschehen, wenn die arsenige Säure in Auflösung gegeben ist. Wenn aber die Einsaugung der schwer löslichen arsenigen Säure langsam im Magen erfolgt, so werden die örtlichen, auf entzündliche Affection des Magens und Darmcanals hindeutenden Erscheinungen vorzugsweise sich bemerkbar machen.

Die Schnelligkeit und Intensität der Arsenvergiftungen hängt, wie erwähnt, von dem Orte der Einverleibung ab, ferner von der Quantität des Giftes und von der Form, in welcher es gebraucht wird, und auch, wenn man es in den Magen bringt, davon, ob derselbe mit Speise erfüllt oder leer ist. Schon der vierte, ja selbst der zehnte Theil eines Grans kann das Wohlbefinden im hohen Grade stören und bei fortgesetzten Gaben den Tod herbeiführen; 1 bis 2 Gran können schon nach wenigen Tagen, und 3 bis 5 Gran in den ersten 24 Stunden den Tod verursachen. Hertwig hat gefunden, dass eine Gabe in flüssiger Form fast noch einmal so schnell und heftig wirkt als dieselbe Gabe in Pillenform, und bei vollem Magen wurden von Thieren ziemlich starke Gaben des weissen Arseniks ohne sichtbaren Nachtheil ertragen, wogegen die Thiere an einer gleichen Gabe starben, wenn sie ihnen bei leerem Magen, im hungerigen Zustande, gegeben wurde (Sobernheim und Simon, Handbuch der praktischen Toxikologie).

Die Erscheinungen, welche sich im Allgemeinen bei einer Arsenvergiftung zeigen, sind die folgenden: Eine halbe Stunde oder eine Stunde nach der Vergiftung stellen sich ein: Uebelkeit, Aufstossen, Speichelzu-

sammenfluss und Speien, Gefühl von Brennen und Beängstigung in der Magengegend, Neigung zum Erbrechen, heftiges Würgen und wirkliches Erbrechen von schleimigen, gelblichen oder grünlichen, bisweilen von Blutstreifen durchzogenen oder auch mit reinem Blut vermischten Stoffen, worin man, wenn der Arsenik in Substanz verschluckt worden, oftmals Spuren davon findet. Mit diesen Symptomen ist häufig das Gefühl von grosser Trockenheit, Hitze und Constriction im Schlunde und im Oesophagus nebst unauslöschlichem Durst verbunden; die Magengegend ist äusserst empfindlich, verursacht heftiges Brennen, ist aufgetrieben. Nächstdem stellen sich gleichzeitig äusserst heftige, brennende, schneidende, reissende, zusammenziehende Darm- (Kolik-) Schmerzen ein, die sich mehr oder weniger über den ganzen Unterleib ausbreiten und oftmals keine Berührung zulassen. Der Bauch wird häufig nach einwärts gezogen und später bedeutend aufgetrieben. Hierauf folgen sehr häufig flüssige Darmausleerungen, bisweilen ist damit Stuhlzwang, ja selbst Blasenzwang so wie Strangurie und vollständige Ischurie oder Hämaturie verbunden; meist erfolgt jedoch eine copiöse Harnabscheidung. Das Erbrechen hält progressiv an, ist oftmals äusserst stürmisch und wird meist dermaassen gesteigert, dass selbst die kleinste Menge genossener Flüssigkeit sogleich unter dem heftigsten Magenbrennen wieder ausgeworfen wird. Das Laxiren hält in gleichem Verhältnisse an; anfangs werden, wie beim Erbrechen, die Darmcontenta entleert, späterhin muköse, durch Blut gefärbte, gelbliche, grünliche oder schwärzliche, sehr übelriechende Massen.

Neben diesen, der primitiven gastro-enteritischen Affection angehörigen Erscheinungen bemerkt man noch folgende, theils durch das secundäre Ergriffensein des Gesammtorganismus, theils auf sympathischem Wege, durch Nervenconsens, bewirkte Symptome. Der Puls wird äusserst frequent und beschleunigt, dabei klein, schwach, mehr und mehr verschwindend und intermittirend; Athem schwierig, ängstlich, kurz, die Herzbewegungen stärker und accelerirter, die Haut mit Schweiss bedeckt, stark ausdünstend, die Gliedmaassen kühl, bisweilen eisig kalt, während der Kranke über innen versengende Hitze klagt; Hände und Füsse bläulich, Mund und Zunge heiss, trocken, roth, excoriirt; das Auge ist von blauen Ringen umgeben, tief eingesunken; das Gesicht, grosse Angst verkündend, entstellt, collabirt, bisweilen aber auch, zumal im Anfange, turgescirend und geröthet. Hierzu gesellen sich die auf Affection des Nervenlebens deutenden Zufälle, ein unsägliches Angstgefühl, das auf seinem Höhenpunkte zur wahrhaften Verbrecherangst sich steigert, Kleinmuth, die äusserste Verzagtheit, ausserordentliche Mattigkeit, convulsive Bewegungen, zumal starkes Zittern und Krämpfe in den Extremitäten, häufige Ohnmachten, Irrereden, stammelnde Sprache, Trübungen der Sinnesthätigkeiten und der psychischen Functionen und endlich unter fortschreitender Erlahmung der sensitiven und irritabeln Thätigkeiten der Tod, welcher in den selteneren Fällen schon in einigen Stunden,

in der Regel aber erst nach 1 bis 3 Tagen, bisweilen aber auch nach 6 bis 8 Tagen erfolgt (Sobernheim und Simon a. a. O.).

In den Fällen, wo das in grosser Quantität in flüssiger Form und bei leerem Magen angewandte Gift rasch absorbirt wurde, wo daher die entzündliche Affection der Magen-Darmgebilde nur wenig in den Vordergrund tritt, wo die Nervenzufälle vorwaltend ausgebildet sind, in solchen, im Ganzen seltenen Fällen, ist die, bisweilen in Ohnmacht übergehende Kraftlosigkeit das constanteste und auffallendste Symptom, damit paaren sich äusserste Angst, Krampf in den unteren Extremitäten und andere Krampfzufälle, Gliedmaassenkälte, Stupor der sensoriellen Thätigkeiten, Lähmung; der Tod tritt hier schon in einigen Stunden ein (a. a. O.).

Die weisse Farbe des weissen Arseniks, die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als sehr allgemein gebräuchliches Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt, sind die Ursachen, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen mit demselben ziemlich häufig vorkommen, sondern dass derselbe auch am gewöhnlichsten zu absichtlichen Selbstvergiftungen und zur Ausführung des Verbrechens des Giftmordes benutzt wird.

Man hat von jeher der Ausmittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen die grösste Aufmerksamkeit geschenkt und wie sehr der Gegenstand Beachtung verdient, leuchtet vor allem daraus ein, dass bei einem gemuthmassten Giftmorde von der Aussage des untersuchenden Chemikers das Leben eines Menschen abhängig sein kann. Als das beste Verfahren zur Ausmittelung des Arsens wird dasjenige betrachtet werden müssen, nach welchem selbst die kleinsten Mengen von vorhandenem Arsen unzweifelhaft, nämlich möglichst deutlich, und ohne dass eine Verwechslung mit einem andern Körper nur als möglich gedacht werden könnte, sich nachweisen lassen. Die Aehnlichkeit, welche das Arsen hinsichtlich seines Verhaltens mit dem Antimon zeigt, macht es besonders nöthig, auf eine Verwechslung mit diesem Metalle Rücksicht zu nehmen.

Vor allen Dingen hat man sich bei einer gerichtlichen Untersuchung zuvörderst davon zu überzeugen, dass die in Anwendung gezogenen Reagentien vollkommen frei von Arsen sind. Wo daher nur die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Arsen gegeben ist, müssen die Reagentien auf Arsen geprüft und erforderlichen Falls davon befreit werden. Diese Prüfung und resp. Reinigung ist in dem, über die Untersuchung zu erstattenden Berichte ausdrücklich zu erwähnen (siehe übrigens am Schlusse).

Man kann in Bezug auf die Ermittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen, mit Wöhler, drei Fälle annehmen:

1) Das Gift findet sich noch in Substanz in den Contentis des Magens und Darmcanals oder in den ausgebrochenen Massen.
2) Es ist innig und unsichtbar oder aufgelöst den Contentis u. s. w.

beigemischt, also nicht in Substanz wahrnehmbar, nicht mehr mechanisch abscheidbar.

3) Magen und Darmcanal sind leer, oder es konnte durch die Untersuchung kein Arsen darin gefunden werden, dasselbe ist schon resorbirt und in die Blutmasse, den Harn oder in Organe übergegangen.

Die wichtigsten Reactionen, an denen die arsenige Säure zu erkennen ist, werden unten mitgetheilt werden, und wenn daher das Gift in Substanz vorliegt, wird die Frage, ob dasselbe weisser Arsenik sei, mit Leichtigkeit zu beantworten sein. Liegen aber vergiftete Speisen, oder Contenta des Magens u. s. w. oder ausgebrochene Massen, Blut, Harn oder ganze Organe, wie Leber, Nieren u. s. w. zur Untersuchung vor, so macht die Gegenwart der organischen Substanzen und der fremden Salze mehrere der Reactionen unsicher, und für diese Fälle sind die Anleitungen zur Ermittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen vorzugsweise gegeben. In diesen Fällen ist auch die Aehnlichkeit des Antimons mit Arsen vorzüglich zu berücksichtigen, da Brechweinstein als Brechmittel bei gemuthmaassten Vergiftungen gegeben zu werden pflegt.

Der famöse Process der Madame Lafarge hat vorzüglich Veranlassung gegeben, dass die verschiedenen Methoden zur Ausmittelung des Arsens in den letzten Jahren, theils durch einzelne Chemiker, theils durch Commissionen von Chemikern sorgfältig revidirt worden sind. Das Resultat dieser Revision hat im Allgemeinen zu dem Schlusse geführt, dass der geübte und umsichtige Chemiker das vorgesetzte Ziel auf verschiedenen Wegen mit gleicher Sicherheit zu erreichen im Stande ist. Nur geübten und umsichtigen Chemikern, nicht aber jedem beliebigen Apotheker sollte man aber gerichtliche Untersuchungen anvertrauen, denn das Wissen genügt nicht allein, auch das Können, die zweckmässige Art und Weise der Ausführung der Operationen muss gesichert sein. Dass in vielen Fällen die Nachweisung von vorhandenem Arsen sehr leicht ist, versteht sich von selbst, aber bei vorhandenen äusserst kleinen Mengen des Giftes vermag nur der sorgfältigste und umsichtigste Arbeiter das Gift mit Sicherheit zu erkennen. Die Untersuchung möglichst unabhängig zu machen von der Individualität der Untersuchenden, von dem Betrage der chemischen Kenntnisse des Untersuchenden, dies ist der Hauptzweck des Folgenden. Für den Chemiker von Profession ist es natürlich nicht geschrieben oder hat es doch nur in sofern Werth, als es eine Zusammenstellung von Allem ist, was über die Ermittelung des Arsens geschrieben worden, ein Promemoria, wenn man will *).

---

*) Das Material über den Gegenstand ist bedeutend. Es mögen hier angeführt werden: Das forensisch-gerichtliche Verfahren bei einer Arsenikvergiftung von F. Wöhler und E. v. Siebold, besonderer Abdruck aus Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Berlin 1847. Th. Ch. Fr. Enslin; ein höchst empfehlenswerthes Schriftchen (6 Sgr.). — Ueber ein neues, unter allen

Weil der weisse Arsenik gewöhnlich nicht sehr fein gepulvert im Handel vorkommt und in gröberen Körnern nur sehr schwierig aufgelöst wird, so hat man zuerst, mit aller Sorgfalt, namentlich in dem Magen und besonders an den gerötheten Stellen, ferner in den Speisen, Contentis u. s. w. nach vorhandenen Körnern von arseniger Säure zu suchen. Die Speisen, Contenta, das Ausgebrochene u. s. w. übergiesst man dazu in einem geräumigen Glashafen oder Becherglase mit destillirtem Wasser, rührt mässig geschwind und etwas anhaltend um, damit die etwa vorhandenen Körner der arsenigen Säure abgespühlt werden und sich zu Boden senken können, was in Folge ihres bedeutenden specifischen Gewichts rasch geschieht. Man erkennt die Körner dann sehr leicht, am Rande des in der Mitte erhabenen Bodens des Glases und sammelt sie sorgfältig mit einer Pincette, nachdem man das Darüberstehende abgegossen, resp. vorsichtig abgeschlämmt hat.

Zur Bestätigung, dass die auf angegebene Weise gefundenen weissen Körnchen arsenige Säure sind, wird zunächst der folgende Reductionsversuch mit denselben vorgenommen.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre, welche die in Fig. 58 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es

Fig. 58.



ganz in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten Splitter gut ausgeglühter Kohle.

Hierauf bringt man, durch eine sehr kleine Flamme der Spirituslampe, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so ver-

---

Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen, von Dr. R. Fresenius und Dr. L. v. Babo (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 49, S. 287 u. f.). — Ueber die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und über die Anforderungen, welche von Seiten des Richters an ihn gemacht werden können, von Dr. R. Fresenius (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 49, S. 275 u. f.). — Das Arsenik, seine Erkennung u. s. w., von Duflos und Hirsch. Breslau 1842, Hirt. — Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, von Fresenius. Braunschweig, Vieweg: Auffindung unorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen u. s. w. — Praktische Uebungen in der chemischen Analyse von Wöhler. Göttingen, Dietrich'sche Buchhandlung. — Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose. Braunschweig, Vieweg, Erster Band, S. 389 u. f.

dampft es, aus dem Dampf scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsenmetall aus, und dies legt sich, wie aus Fig. 59

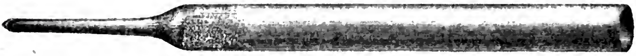
Fig. 59.



zu ersehen, als schwarzer oder braunschwarzer glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Sublimat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 60), welche

Fig. 60.



mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaëder zu erkennen sind.

Schneidet man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet, in einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung der Flamme und so nimmt man den charakteristischen knoblauchartigen Arsengeruch sehr deutlich wahr, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können, und benutzt die übrigen zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet ein wenig trocknes essigsaures Kali oder Natron darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyloxyd) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässerige Lösung der, in einer kleinen Achatreibschale zerriebenen Körnchen mit salpetersaurem Silberoxyd, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung

eines Körnchens, frisch bereitetes, starkes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Man oxydirt ein Körnchen durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer Glasröhre zu Arsensäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer Glasröhre zu Arsensäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu, um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise wie es unten gelehrt werden wird.

Bei der Aufsuchung der arsenigen Säure in Substanz ist zugleich Rücksicht zu nehmen auf etwa vorhandenes metallisches Arsen, da Fliegenstein dem Publicum eben so leicht zugänglich ist, als weisser Arsenik, und in der That zu Vergiftungen dienen kann und gedient hat, schon deshalb, weil er stets arsenige Säure (Suboxyd) enthält.

Der Fliegenstein findet sich hier als kleine schwarze oder braunschwarze, glänzende, schwere Flittern oder Körner, deren Natur eben so leicht als bei den Körnchen der arsenigen Säure zu erweisen ist. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 58) für sich erhitzt einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Zerrieben mit Salpetersäure erhitzt, geben sie unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen eine Lösung von Arsensäure (wenn das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt war oder Salpetersäure nicht in hinreichender Menge angewandt war, auch von arseniger Säure), in welcher nach Zusatz von einigen Tropfen Silberlösung, bei vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit ein rothbrauner (eventuell auch gelber) Niederschlag entsteht, in welcher ferner, nachdem sie mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt worden, durch eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurer Magnesia ein weisser krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia hervorgebracht wird, und in welcher endlich Schwefelwasserstoffwasser, nach kürzerer oder längerer Zeit und besonders beim Erwärmen, einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen erzeugt.

Gelingt es nicht, arsenige Säure (resp. Fliegenstein) in fester Form zu finden, so müssen die Substanzen (Magen- und Darm-Inhalt, ja Magen und Darmcanal selbst, Speisen, Ausgebrochenes u. s. w.) weiter behandelt werden; aber selbst auch, wenn man Körner der arsenigen Säure oder Fliegenstein gefunden hat, ist es meistens zweckmässig, ja nothwendig noch eine weitere Untersuchung dieser Substanzen auf Arsen vorzunehmen, schon deshalb, um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Giftes zu erhalten. In Bezug auf diese weitere Untersuchung mag zuvörderst bemerkt werden, dass Speisen, Contenta, Ausgebrochenes u. s. w.

jedes für sich zu bearbeiten sind. Von Wichtigkeit kann namentlich die Trennung des Darminhalts von dem Mageninhalte sein, um angeben zu können, ob schon Arsen aus dem Magen in den Darmcanal übergegangen ist. Ferner ist zu beachten, dass von den zu untersuchenden Substanzen stets etwas zur Seite gestellt werde, um bei etwaigem Misslingen eines Versuchs eine fernere Untersuchung nicht unmöglich zu machen. Man darf dreist behaupten, dass bei dem unzweifelhaften Vorhandensein von Arsen, das Gift auch in der halben Menge der Substanzen mit Sicherheit erkannt werden kann, wenigstens in 99 unter 100 Fällen. Dass man vor der Theilung eine sorgfältige Mischung vorzunehmen habe, darauf mag noch besonders aufmerksam gemacht werden.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge des vorhandenen Arsens.

Man giebt die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn es erforderlich, auf passende Weise zerkleinert worden sind, in eine Porzellanschale und fügt soviel reine concentrirte Salzsäure hinzu, dass deren Gewicht dem Gewichte der trocknen Substanz etwa gleichkommt oder etwas grösser ist und, wenn nöthig, soviel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Hat man die Substanzen behufs der Untersuchung auf vorhandene Körnchen von arseniger Säure, wie oben angegeben, mit Wasser angerührt, so kann es erforderlich sein, indess gewiss nur selten, einen Theil des Wassers durch Verdampfen im Wasserbade zu entfernen, ehe man Salzsäure zufügt. Hierauf erhitzt man die Schale im Wasserbade oder Dampfbade und setzt in Zwischenräumen von fünf Minuten reines chlorsaures Kali, in Portionen von etwa einer halben Drachme (2 Grm.) zu dem heissen Inhalte, bis dieser hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, giebt man nochmals ohngefähr 2 Drachmen (8 Grm.) chlorsaures Kali hinzu und erhitzt noch einige Zeit lang, nämlich bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte die Flüssigkeit durch Verdunstung zu concentrirt werden, so ersetzt man von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale auf ein genässtes weisses Filter aus smaltefreiem Papier — bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch — und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Wenn die durch Auswaschen erhaltene, in einem besonderen Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel beträgt, verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale im Wasserbade und mischt sie erst, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kali und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln das Arsen, in welcher Form es auch vorkommen mag, selbst als Schwefelarsen, in Arsensäure.

In Rücksicht darauf, dass sich aus einer Flüssigkeit, welche neben arseniger Säure, oder Arsensäure, Salzsäure enthält, Chlorarsen verflüchti-

gen kann, dürfte man sich veranlasst fühlen, die Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in einer tubulirten Retorte, mit angelegter Vorlage, auszuführen. Die Erfahrung hat indess gezeigt, dass bei der Temperatur, welche die Masse in einer Porzellanschale im Wasserbade oder Dampfbade annimmt, eine nachweisbare Menge von Arsen nicht weggeht, aber ein Eindampfen der concentrirten Flüssigkeit in der Schale ist unstatthaft. Uebrigens steht nichts entgegen, die Behandlung in einer Retorte vorzunehmen. Man legt dann die Retorte auf ein Drahtnetz über den Windofen und erwärmt mässig. Das in die Vorlage Uebergegangene wird besonders untersucht. Ist es erforderlich, die erhaltene Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirter zu machen, so muss dies in einer Retorte geschehen, wobei man die Temperatur nicht den Siedepunkt erreichen lässt.

Die nun folgende Operation ist die Fällung des Arsens als Schwefelarsen aus der erhaltenen Flüssigkeit. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche sich in einem geräumigen Becherglase oder einem Kolben befindet, einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgase, erwärmt sie, wenn sie völlig mit dem Gase gesättigt ist, unter fortgesetztem Einleiten des Gases, auf ohngefähr 50 bis 60° R., durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser, lässt sie dann, ebenfalls unter fortwährendem Einleiten des Gases, wieder erkalten und stellt sie hierauf, mit dem Gase gesättigt, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte nach dieser Zeit der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach sein, so wiederholt man das Einleiten des Gases und lässt wieder einige Zeit in der Wärme stehen. Auf diese Weise, aber auch nur dann, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Man hat sich in Bezug auf die Operation zu erinnern, dass die Arsensäure, und als solche findet sich das Arsen in der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoff nur langsam zersetzt wird. Das Erwärmen der Flüssigkeit befördert und erleichtert die Zersetzung der Arsensäure und Fällung des Schwefelarsens.

Der entstandene Niederschlag enthält stets auch organische Stoffe, und es werden sich darin auch Blei, Kupfer Quecksilber, Antimon als Schwefelmetalle finden, wenn diese Metalle in der Flüssigkeit vorkamen. Die Farbe des Niederschlags giebt hierüber schon Andeutungen.

Wenn nur äusserst geringe Mengen von Arsen vorhanden waren, kann es sich ereignen, dass nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas auf angegebene Weise keine Spur eines Niederschlages sich zeigt. Derselbe bildet sich dann erst beim Eindampfen der Flüssigkeit in dem Maasse, als die Säure darin concentrirter wird, und es muss deshalb das Eindampfen, so wie das wiederholte Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die eingedampfte Flüssigkeit, in diesem Falle nie unterlassen werden.

Auf der anderen Seite kann aus dem Entstehen eines Niederschlags, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, niemals allein auf das Vorhandensein von Arsen geschlossen werden, da auch bei gänzlicher Abwesenheit von Arsen fast immer eine Ablagerung von organischen Stoffen stattfindet. Selbst wenn man in die Flüssigkeit, welche von dem ersten, durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirt ist, von Neuem Schwefelwasserstoff leitet, entsteht wieder ein Niederschlag, auch wenn kein Arsen mehr darin vorhanden ist.

Da die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als die Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der durch Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen Flüssigkeit vor deren Fällung durch Schwefelwasserstoffgas mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man giebt dann zu der im Wasserbade erhitzten Flüssigkeit von einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natron so lange hinzu, bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben.

Die jetzt folgende Operation besteht in dem Sammeln und in einer vorläufigen Reinigung des erhaltenen Niederschlags.

Der Niederschlag wird nach dem Erkalten der noch stark mit Schwefelwasserstoff beladenen Flüssigkeit auf ein kleines Filter gebracht und sorgfältig, anfangs mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, ausgesüsst *). Um die neben dem Schwefelarsen etwa vorhandenen anderen Metalle zu beseitigen, ist es am zweckmässigsten, den Niederschlag nun zuerst mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu behandeln. Man breitet das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Porzellanschälchen aus, giesst etwas Wasser darauf, zertheilt den Niederschlag mit Hülfe eines zarten Federbarts in demselben zu einem dünnen gleichförmigen Breie und setzt tropfenweise Ammoniakflüssigkeit hinzu, so lange noch etwas gelöst wird, oder bis sich ein Ueberschuss derselben deutlich durch den Geruch zu erkennen giebt. Schwefelarsen und die bei demselben befindlichen organischen Substanzen lösen sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit auf, die übrigen Schwefelmetalle, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt sein können, lösen sich darin nicht, nur etwa von Schwefelantimon können geringe Mengen in Auflösung kommen. Die entstandene ammoniakalische Lö-

---

*) Früher wurde als unerlässlich bestimmt, die zu filtrirende Flüssigkeit vorher bis zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffs stehen zu lassen, und das Stehenlassen derselben in der Wärme hatte vorzüglich den Zweck, die Entfernung des Schwefelwasserstoffs zu befördern. Becker hat indess in einer sehr beachtenswerthen Abhandlung gezeigt, dass das gefällte Schwefelarsen sich merkbar wieder oxydirt, wenn aller Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit verschwunden ist (Archiv der Pharm., Bd. 56, S. 287).

sung, welche dunkelbraun gefärbt ist, trennt man durch ein kleines Filter von dem, was ungelöst blieb, und süsst dies mit ammoniakalischem Wasser sorgfältig aus. Dieser Rückstand ist natürlich weiter zu untersuchen, z. B. auf Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber u. s. w.

Die Behandlung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kann auch so ausgeführt werden, dass man auf das Filter mit dem feuchten Niederschlage, während es noch im Trichter liegt, verdünnte Ammoniakflüssigkeit tröpfelt, aber man muss dabei Sorge tragen, den Niederschlag, wenn er eine schleimige, zähe Beschaffenheit zeigt — wie es fast immer der Fall ist bei dem Vorkommen von organischen Substanzen — mittelst eines Federbarts mit der Flüssigkeit zu vermischen, oder man muss die verdünnte Ammoniakflüssigkeit in einer Spritzflasche anwenden.

Anstatt der verdünnten Ammoniakflüssigkeit kann auch eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammon zum Ausziehen des Schwefelarsens aus dem Niederschlage genommen werden, welche noch weniger lösend wirkt auf etwa vorhandenes Schwefelantimon, welche indess auch das Schwefelarsen weniger energisch löst.

Die erhaltene ammoniakalische Lösung wird nun, nebst dem Waschwasser, in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, wo dann das Schwefelarsen, wenn dies in dem Niederschlage vorkam, gemengt mit organischen Substanzen, als ein dunkelbrauner Rückstand bleibt.

Der allein sichere Beweis des Vorhandenseins von Arsens in diesem Rückstande, also auch in den untersuchten Substanzen, ist die Abscheidung, die Reduction des Arsens aus demselben, im metallischen Zustande. Diese Reduction lässt sich sowohl direct aus dem Schwefelarsen, als auch aus den, durch Oxydation daraus erhaltenen Säuren des Arsens bewerkstelligen. Selbst wenn die Reduction aus Schwefelarsen stattfinden soll, auf die Weise wie später gelehrt werden wird, ist es doch nicht statthaft, den Rückstand ohne Weiteres dazu zu verwenden, da die bei dessen Verwendung bei dem Reductionsprocesse auftretenden brenzlichen Zersetzungsproducte, welche von den organischen Substanzen herrühren, das Resultat ganz undeutlich machen können. Man muss daher zuvörderst die organischen Substanzen in dem Rückstande zerstören, entweder durch Salpetersäure und Schmelzen mit salpetersaurem Natron oder durch Salpetersäure und Schwefelsäure, dann kommt man zu einer Masse, welche Arsensäure enthält, und welche dann entweder direct zur Reduction des Arsens verwandt werden kann, oder aus welcher sich reines Schwefelarsen abscheiden lässt.

Am vollständigsten und sichersten wird die Zerstörung der organischen Substanzen und die Oxydation des Schwefelarsens durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron erreicht. Man übergiesst den Rückstand im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber ab. Sollte

der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure und zwar so oft, bis der Rückstand, feucht, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwickelung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes kohlensaures Natron, nebst etwas, ebenfalls zerriebenem salpetersaurem Natron hinzu und bringt die Masse in einen Porzellantiegel. Das Schälchen reibt man mit ein wenig kohlensaurem Natron aus und giebt dies mit in den Tiegel. Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmäliger Steigerung der Temperatur, über der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt oder schwärzt sich derselbe, dann entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Alle organische Substanz ist dann vollständig verbrannt.

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen vorhanden war, arsensaures Natron, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlensaures Natron, und, im Fall Antimon in dem Niederschlage sich befand, antimonsaures Natron. Man behandelt dieselbe mit Wasser, welches eventuell das antimonsaure Natron als weisses Pulver zurücklässt, filtrirt wenn dies der Fall, säuert die Lösung stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure prüft, ob diese Säure in hinreichender Menge vorhanden ist, um die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden (Meyer, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 66, S. 237). Die Ausscheidung des Antimons und die, wie schon gesagt, vollständige Zerstörung der organischen Substanzen macht diese Behandlung des rohen Schwefelarsens vorzüglich empfehlenswerth. Um die Verflüchtigung des Arsens als Chlorarsen zu verhüten, ist es erforderlich, dass alle dabei angewandten Materialien völlig chlorfrei sind, so die Salpetersäure, das Natron, das kohlensaure und salpetersaure Natron.

Der durch Eindampfen erhaltene farblose Rückstand, meist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, ist nun sehr geeignet, um daraus das Arsen, nach dem Verfahren von Marsh, im metallischen Zustande abzuscheischeiden (siehe unten). Will man daraus, für die Reduction des Arsens auf einem anderen Wege, Schwefelarsen fällen, so erhitzt man denselben am besten zuvörderst mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure, verjagt den Ueberschuss dieser Säure und leitet dann durch die nur noch mässig warme Flüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas, bis die Fällung vollständig erfolgt ist. Das Schwefelarsen wird dann auf einem kleinen Filter gesammelt, gut ausgewaschen und durch Auftröpfeln von Ammoniakflüssigkeit auf das Filter, wie oben angegeben, gelöst. Die ablau-

fende Lösung hinterlässt es, nach dem Verdampfen in einem Porzellanschälchen, rein gelb.

Fresenius empfiehlt, die organischen Substanzen in unserem fraglichen Rückstande — dem Rückstande vom Verdampfen der ammoniakalischen Lösung des rohen Schwefelarsens (Seite 514) — durch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zu zerstören. Man befeuchtet, nach ihm, den durch einmaliges Behandeln dieses Rückstandes mit rauchender Salpetersäure und Abdampfen im Wasserbade erhaltenen trocknen Rückstand im Schälchen mit reinem erwärmten Schwefelsäurehydrat, erwärmt ihn dann damit 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade, hierauf bei gesteigerter Hitze (150° C.), bis er eine verkohlte Masse darstellt, zieht diese mit 10 bis 20 Thln. destillirtem Wasser aus, filtrirt und süsst aus. Die so erhaltene Flüssigkeit ist für die Verwendung in dem Apparate von Marsh sehr geeignet; wenn man aber aus derselben das Arsen als Schwefelarsen fällt, so resultirt dies nicht völlig frei, oder doch nicht immer sicher völlig frei von organischer Substanz.

Anstatt den durch Schwefelwasserstoffgas aus der Lösung der zu untersuchenden Substanzen erhaltenen Niederschlag (S. 512) mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit auf dem Filter auszuziehen oder vom Filter aufzulösen, die entstandene Lösung einzudampfen und den hier bleibenden Rückstand zur Zerstörung der organischen Stoffe mit Salpetersäure u. s. w. auf angegebene Weise zu behandeln, empfiehlt man auch wohl, den Niederschlag mit dem Filter unmittelbar mit Salpetersäure u. s. w. zu behandeln. Da es aber so leicht ist das Papier auszuschliessen, warum soll man es nicht thun? und da es wohl immer anzurathen ist, zuzusehen, ob in dem Niederschlage andere Schwefelmetalle, welche in Ammoniakflüssigkeit unlöslich sind, neben Schwefelarsen vorkommen, warum will man die Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit unterlassen?

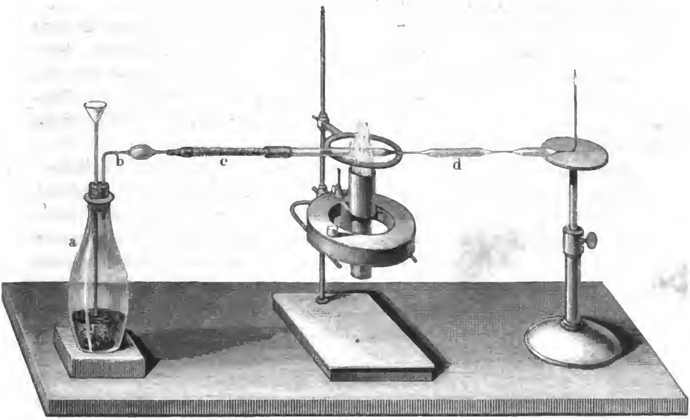
Wir gehen nun zu der Reduction des Arsens, welche, wie oben S. 514 gesagt, der allein sichere Beweis des Vorhandenseins des Giftes ist, theils weil das reducirte Arsen mit der grössten Sicherheit als solches erkannt werden kann, theils weil sich die Reduction so ausführen lässt, dass keine Verwechslung mit einem anderen Metall möglich ist. Von den zur Reduction vorgeschlagenen Verfahrungsweisen verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmälig aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, und das Verfahren von Fresenius und Babo. Das Verfahren von Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet, es erfordert weniger geübte und umsichtige Arbeiter als das Verfahren von Fresenius und Babo, man erhält durch dasselbe verschiedenartige, äusserst charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalls und es gestattet die leichte und bequeme verschiedenartige weitere Untersuchung der erhaltenen Metallspiegel. Das Verfahren von Fresenius und Babo steht aber darin über dem Verfahren von Marsh, dass bei demselben eine Verwechslung des Anti-

mons mit Arsen ganz unmöglich ist. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, während das Verfahren von Fresenius und Babo alles vorhandene Arsen im reducirten Zustande giebt, aber es ist bei diesem kaum möglich, das Entweichen eines Theils des Metalls vollständig zu vermeiden. In dieser Beziehung möchten also beide Verfahren einander gleich stehen. Nach meinen Wahrnehmungen lassen sich sehr kleine Mengen von Arsen nach dem Verfahren von Marsh deutlicher und charakteristischer sichtbar machen, als nach dem Verfahren von Fresenius und Babo. In den allermeisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, um beide Verfahren befolgen zu können.

Das Verfahren von Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass wenn Wasserstoff und Arsen im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also im *status nascens* mit einander zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen und bei unvollkommener Verbrennung, abgeschieden wird oder dessen Arsen durch Einleiten in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde sehr bequem als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist.

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren von Marsh vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 61 abgebildeten einfachen Apparat. Derselbe besteht aus einem

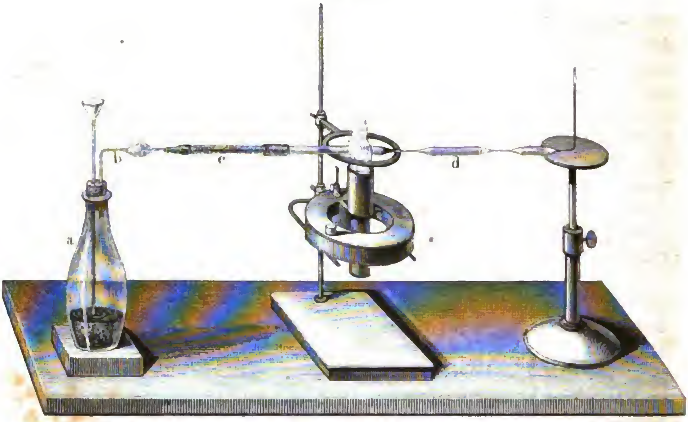
Fig. 61.



mit Trichterröhre versehenen Gasentwickelungsgefässe *a* — als welches sehr gut auch eine kleine Woulff'sche Flasche, oder eine andere zwei-

halsige Flasche dienen kann — der rechtwinklig gebogenen Ableitungsröhre *b*, der kleinen Trockenröhre *c* und der Reductionsröhre *d*.

Fig. 62.



Die Kugel an der Ableitungsröhre *b* dient zur Ablagerung und Condensation des grössten Theils der aus dem Gasentwickelungsgefässe fortgerissenen und verdampfenden Flüssigkeit. Bei Anwendung einer Woulff'schen oder zweihalsigen Flasche als Gasentbindungsgefäss befindet sich die Kugel zweckmässig an dem absteigenden Schenkel der Röhre. Dieser absteigende Schenkel der Röhre darf nicht zu eng sein und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft wird, und damit die darin verdichtete Flüssigkeit wieder zurücktropft.

Die Trockenröhre *c* enthält zwischen lockeren Pfröpfen aus Baumwolle Stückchen von Chlorcalcium, auch wohl ein Stückchen Kalihydrat.

Die Reductionsröhre *d*, natürlich aus bleifreiem Glase, wird nach meinen Erfahrungen am besten 1 Centimeter im Durchmesser genommen und zwar 7 Millimeter im Lichten weit und $1^1/_2$ Millimeter dick im Glase. Fig. 63 zeigt den Querschnitt in natürlicher Gröse. Sie ist, wie es oben

Fig. 63.



Fig. 62 zeigt, an verschiedenen Stellen verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stellen sind es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle der Röhre zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintrit, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe

liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, auf ruht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts kann widerwärtiger und störender sein, als wenn man während des Reductionsversuchs genöthigt ist, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander wird natürlich durch den resp. Durchmesser derselben bedingt. Am einfachsten ist es, die Trockenröhre von der Weite der Reductionsröhre zu nehmen und sie an der, dem Gasentwickelungsgefässe zugekehrten Seite bis zur Dicke der Ableitungsröhre *b* auszuziehen. Zwei Röhrchen aus vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligen dann alle Verbindungen und diese schliessen so gut, dass es durchaus überflüssig ist, die Röhre fest zu binden. Ohngeachtet dieses guten Schlusses lassen sich die Kautschukröhrchen doch über den Glasröhren drehen, so dass man z.B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre zur Seite oder nach unten kehren kann.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in das Gasentwickelungsgefäss reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge, giesst dann in dieselbe, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparats, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass dieselbe abgesperrt wird und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine destillirte Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt worden, hinzu, um eine gleichförmige, mässige durchaus nicht stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas zu veranlassen. Wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmälig, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Flasche *a* nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten.

Sobald man mit Sicherheit annehmen kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, zündet man zunächst das entweichende Gas an und lässt die Flamme gegen ein glasirtes weisses Schälchen oder gegen eine Untertasse von echtem Porzellan anschlagen, die man horizontal in dieselbe hält. Entstehen hierbei auf dem Porzellan auch nur Spuren dunkler Flecke, so sind die Materialien zur Gasentwickelung, das Zink oder die Schwefelsäure, nicht frei von Arsen und diese, so wie der ganze Apparat sind dann unbrauchbar, oder letzterer ist doch nur nach der allersorgfältigsten Reinigung wieder zu benutzen. Die Körke müssen aber jedenfalls durch neue ersetzt werden.

Zeigt sich keine Spur von Flecken auf dem Porzellan, so darf man sich noch nicht von der hinreichenden Reinheit der Materialien überzeugt halten, sondern schreitet nun zu dem zweiten, strengeren Prüfungsver-

suche. Man erhitzt nämlich die Reductionsröhre vor der ersteren Verengerung mittelst einer Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine halbe Stunde lang das Gas durch dieselbe hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwickelung im Gange zu erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit hinter der glühenden Stelle in der Röhre keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines metallischen Anflugs, wenn man gegen ein Stück weisses Papier sieht, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder enthalten doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es ist ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens von Marsh, dass man bei demselben die erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittelung des Arsens eingeschlagen wird.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Gasentwickelung dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Hat man zu dem Prüfungsversuche nur eine provisorische Reductionsröhre benutzt, so vertauscht man dieselbe zuvor gegen eine andere, mit mehreren Verengerungen, und sollte der Inhalt der Chlorcalciumröhre während des Prüfungsversuchs zu feucht geworden sein, so wechselt man zugleich auch diese gegen eine andere, schon bereit liegende und mit der Reductionsröhre durch Kautschuk verbundene Trockenröhre aus, was nur wenige Secunden Zeit erfordert. Es kann sogar auch nöthig sein, das Zink in dem Gasentwickelungsgefässe zu erneuern, oder wenigstens die entstandene concentrirte Salzlösung davon abzugiessen *). Von selbst versteht sich, dass, wenn eine Erneuerung einzelner Theile des Apparats stattgefunden hat, oder wenn gar das Entwickelungsgefäss geöffnet wurde, die Luft aus dem Apparate zunächst erst wieder vollständig, durch hinreichend lange Entwickelung von Wasserstoffgas ausgetrieben werden muss.

Man giesst nun, während die Reductionsröhre vor der ersten Verengerung lebhaft glüht und das ausströmende Gas brennt, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit in das Gasentbindungsgefäss und spühlt die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Diese Flüssigkeit ist entweder die Flüssigkeit, welche durch Behandeln des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlags mit Salpetersäure, Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Verdampfen der Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Verja-

*) Benutzt man als Gasentbindungsgefäss eine dreihalsige Woulff'sche Flasche, und hat man in dem mittleren Halse, mittelst eines Korkes, eine Heberröhre befestigt, so lässt man die Salzlösung durch diese ausfliessen, indem man die Ausströmöffnung der Reductionsröhre zuhält oder besser eine der Kautschukröhren des Apparats zusammendrückt.

gung aller Salpetersäure erhalten worden ist (S. 515), oder die Flüssigkeit, welche durch Behandeln desselben Niederschlags mit Salpetersäure und Schwefelsäure resultirt (S. 516) und in denen beiden sich das Arsen, wenn es vorhanden, als Arsensäure oder arsenige Säure befindet.

Kommt Arsen in den fraglichen Flüssigkeiten vor, so mischt sich dem sich entwickelnden Wasserstoffgase Arsenwasserstoffgas bei, und indem das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Reductionsröhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und es entsteht dicht hinter dieser Stelle, in der Verengerung der Röhre, ein Spiegel oder ein Anflug von Arsenmetall.

Hat man so einen Spiegel oder deutlichen Anflug erhalten, so verkleinert man die Flamme der Spirituslampe, so dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht. Die Flamme des ausströmenden Gases färbt sich dann sofort bläulichweiss und es entstehen auf Porzellan, das man in dieselbe hält, die oben erwähnten Flecken, von denen man mehrere sich bilden lässt, für Versuche, welche später mit denselben angestellt werden können und müssen.

Sind auf diese Weise Flecken in genügender Menge hervorgebracht, so lässt man zweckmässig in der Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen, dann aber dreht man diese Röhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel derselben, perpendicular herabhängt und lässt denselben in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, die sich in einem Probirgläschen oder Glasröhrchen befindet. Wird dann die Flamme der Spirituslampe verkleinert, also die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält dann das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst.

So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man giesse die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit nicht auf einmal in das Gasentwickelungsgefäss, sondern man sehe zunächst zu, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Enthält nämlich die Flüssigkeit Arsen, so wird nach dem Eingiessen derselben die Gasentwicke-

lung weit lebhafter als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink eine galvanische Kette bildet; das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zuviel von der Flüssigkeit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die Flüssigkeit sauer ist, weil also die Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwickelung ungebührlich stark und stürmisch werden, und man müsste sie dann durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen des Gasentwickelungsgefässes mit kaltem Wasser mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit bis die Gasentwickelung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht, wenn die Gasentwickelung nicht ungebührlich stark ist und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Arsenwasserstoffgases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen und aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann dann schon während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffes beträchtlich ist, es erfordert aber grosse Umsicht, wenn nur Spuren dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein, der Gasstrom muss sehr gemässigt sein — das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen — und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Nach meinen Erfahrungen ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter, oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen und zwar vertheilt man zweckmässig die Flecken auf verschiedene Schälchen, damit man nicht genöthigt ist, die spätere Prüfung der Flecken in einem einzigen Schälchen auszuführen. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss echtes sein, es ist ganz unstatthaft Fayence mit Bleiglasur anzuwenden. Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Im Gegensatz hiervon darf man aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark, dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenflecken kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparats, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie

gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung oder mehrere Ablagerungen von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Treten diese nicht bloss als ein durchscheinender Anflug auf, sondern als wirklicher Metallspiegel, so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemengt, dass stets auch Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst dann lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen und zwar anhaltend. Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur auf die Bildung der Flecken auf Porzellan Bedacht genommen, es war, wenn ich nicht irre, Berzelius, welcher zuerst auf die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen aufmerksam machte, die seit dem von so grosser Wichtigkeit bei dem Verfahren geworden ist.

Nur die Säuren des Arsens, oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kali, Natron, Kalk und ähnlichen Basen, so wie Chlorarsen, veranlassen in dem Gasentwickelungsgefässe das Auftreten von Arsenwasserstoffgas; weder Schwefelarsen noch metallisches Arsen geben eine Spur dieses Gases. Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindung noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, so wie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze, verhindern es gänzlich. Aus diesem Grunde ist es am besten, die in das Gasentwickelungsgefäss zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es früher angegeben ist, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass sie völlig frei ist von Salpetersäure. Salzsäure schadet der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure leicht sich verflüchtigt, so ist es besser dieselbe auszuschliessen, auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken).

Ursprünglich wurde von Marsh, wie es am nächsten lag, empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchenden Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Aber abgesehen davon, dass in diesem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Entweichen von Arsenwasserstoffgas verhindern, und dass bei dem Eindampfen desselben sich Chlorarsen verflüchtigen kann, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in diesem Auszuge in der Regel eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhalts stattfindet und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Weingeist, wie es vorgeschlagen, kann man mit Sicherheit nicht rechnen, und da die Erfahrung gezeigt hat, dass Wasserstoffgas, welches sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin organische Stoffe enthalten sind,

braune Flecken auf Porzellan geben kann, so ist die directe Anwendung eines solchen Auszuges in der Regel unzulässig. Eben so wenig kann, nach dem vorstehend Besprochenen, der Flüssigkeit das Wort geredet werden, welche man durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten hat.

Behandelt man den durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Kalilauge, so löst sich darin Schwefelarsen, wenn es vorhanden, und kocht man diese Lösung mit Kupferoxyd, so entsteht Schwefelkupfer und die Flüssigkeit enthält dann arsensaures Kali. Diese Flüssigkeit ist, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert worden, für den Apparat von Marsh recht wohl geeignet, bietet indess keinen Vortheil vor unseren fraglichen Flüssigkeiten dar.

Hat man bei der Untersuchung arsenige Säure in Substanz gefunden, so löst man diese, wenn zum Ueberfluss das Verfahren von Marsh in Anwendung kommen soll, ohne Weiteres in Wasser oder schwefelsäurehaltigem Wasser und giebt dann diese Lösung in das Gasentwickelungsgefäss.

Bald nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass auch ein Antimonwasserstoffgas existirt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, die das Arsenwasserstoffgas zeigt. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparats, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thompson erschien natürlich das Verfahren von Marsh in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmassten Vergiftung Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt, und wenn dies Verfahren nicht ganz verworfen werden sollte, so mussten Mittel gefunden werden entweder das Antimon ganz auszuschliessen oder die nach dem Verfahren erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen.

Wenn man den Niederschlag, welcher in dem Auszuge der zu untersuchenden Substanzen durch Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, ohne Weiteres mit Salpetersäure oxydirt und den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so muss sich natürlich in der resultirenden Flüssigkeit alles Antimon finden, das etwa vorkam. Lässt man aber der Behandlung mit Salpetersäure erst die Behandlung mit verdünnter

Ammoniakflüssigkeit oder mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon vorangehen, so wird dadurch schon das Antimon zum allergrössten Theil, selbst bis auf eine Spur, ausgeschlossen, und wenn man endlich den Rückstand vom Verdampfen der ammoniakalischen Lösung nicht mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, sondern mit Salpetersäure oxydirt und dann mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron schmilzt, so ist in der wässerigen filtrirten Lösung der Schmelze kein Antimon enthalten, weil dies beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser als antimonsaures Natron ungelöst bleibt (siehe S. 515).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren von Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben und der Richter muss diese Constatirung fordern. Unterscheidende Kennzeichen der Arsen- und der Antimon-Reactionen sind nach und nach so viele und so sichere aufgefunden worden, dass eine Verwechslung des Antimons mit Arsen kaum mehr zu denken ist. Sie sollen in dem Folgenden besprochen werden.

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist starkglänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweis zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen nicht einen zusammenhängenden glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird wie das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist, was das arsenwasserstoffhaltige Wasserstoffgas nie thut.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht forttreiben und es entweicht dabei viel Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulichweiss und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur, und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres völlig; er schmilzt nämlich zu kleinen glänzenden, wenigstens mit

der Loupe erkennbaren Kügelchen (Wöhler), was der Arsenspiegel nicht thut.

Der Arsenspiegel verbreitet den charakteristischen knoblauchartigen Geruch, wenn man die abgeschnittene Glasröhre in einer kleinen Flamme der Spirituslampe bis zum Verflüchtigen desselben erhitzt. — Der Antimonspiegel zeigt nicht den mindesten Geruch.

Die Flecken, welche das Arsenwasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von Chlornatron sogleich aufgelöst, — auf die Antimonflecken wirkt die Chlornatronflüssigkeit nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungszeichen, auf welches zuerst Apotheker Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Chlornatronlösung darf kein freies Chlor enthalten; man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natron, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlensaurem Natron. Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glasstabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fliessen.

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenflecken einen Tropfen Schwefelammonium und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über der kleinen Flamme einer Spirituslampe, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonflecken, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während Schwefelantimon sehr leicht gelöst wird. Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Sowohl die Arsenflecken als auch die Antimonflecken, beide verschwinden beim Betupfen mit Salpetersäure von 1,26 bis 1,3 specifischem Gewicht. In der entstandenen Auflösung der Arsenflecken, einer Auflösung von arseniger Säure, erzeugt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit genau bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags versetzt), welche man

mit einem Glasstäbchen hinzubringt, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak (man hält ein in Ammoniakflüssigkeit getauchtes Stäbchen darüber, so dass der Dunst einwirkt), den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. — In der Auflösung der Antimonflecke wird durch die genannten Reagentien keine Veränderung hervorgebracht. Wiederum ein höchst bemerkenswerther Unterschied! — Ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu der Auflösung der Arsenflecken gebracht, bewirkt eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, in der Auflösung der Antimonflecken eine orangerothe Fällung von Schwefelantimon. — Der in der Glasröhre erhaltene Metallspiegel verhält sich natürlich in den angegebenen Beziehungen genau wie die Flecken auf dem Porzellan. Durch die angegebenen Reactionen wird das Arsen unzweifelhaft als solches erkannt und sie machen alle anderen vorgeschlagenen prüfenden Reactionen, welche sämmtlich weniger untrügerisch sind, überflüssig. Der Vollständigkeit halber mögen einige derselben hier eine Stelle finden.

Legt man eine Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen mit den Flecken, so verschwinden diese, wenn sie Arsenflecken sind, sehr bald, aber nur äusserst langsam, wenn sie Antimonflecken sind (Cottereau). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen feuchtes Lackmuspapier sehr stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man etwas Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen mit den Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Reaction verschwindet durch das Aussetzen an die Luft oder durch gelinde Wärme. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens wieder verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, oder lässt man den Dunst von Schwefelwasserstoffwasser darauf wirken, so kommt ein neuer gelber Flecken zum Vorschein, der auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwindet. Die Flecken von Antimonjodür, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an, die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orangerothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es oben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf, Antimonflecken werden binnen 2 bis 3 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kali löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Kaliumnitroprussid löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Setzt man die Röhre, in welcher der Metallspiegel durch Glühen hervorgebracht ist — die Reductionsröhre — mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt man durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstroms erhitzt, so entsteht gelbes Schwefelarsen, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orangefarbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstrome ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff und andere Reagentien leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstrome völlig unverändert, da derselbe bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung darauf ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius, Annalen der Chemie und Pharmacie, B. 43, S. 361).

Das Antimonwasserstoffgas bringt, wie das Arsenwasserstoffgas, wie oben Seite 524 angeführt, in der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen dunkeln Niederschlag hervor. So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Das Silberoxyd des Salzes oxydirt, wie schon erwähnt, bei dem Arsenwasserstoff sowohl den Wasserstoff als auch das Arsen; es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure neben dem Ueberschuss an Silbersalz und freier Salpetersäure. In der abfiltrirten Flüssigkeit entsteht daher, auf vorsichtiges Zusetzen von Ammoniakflüssigkeit, der gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, entweder sogleich oder erst auf Zusatz von etwas Silberlösung, wenn es an solcher in der Flüssigkeit fehlte. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber, oder in Verbindung mit diesem, als

Antimonsilber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon, und auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit kann natürlich kein gelber Niederschlag entstehen.

Dies so ganz abweichende Verhalten der Silberlösungen gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas giebt ein äusserst sicheres Mittel ab, das Arsen von Antimon zu unterscheiden und der Versuch mit Silberlösung ist deshalb anzustellen, wenn es nur irgend geschehen kann. Die Leichtigkeit, mit welcher das Silber aus der entstandenen arsenhaltigen Silberlösung durch Salzsäure bis auf die letzte Spur zu entfernen ist, gestattet, wie leicht einzusehen, noch weitere Versuche anzustellen, selbst nach Hervorbringung des charakteristischen gelben Niederschlags. — Ob eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung hat, wie es Lassaigne behauptet, habe ich noch nicht genau untersuchen können, nur so viel habe ich gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Welche und wie viele von den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen zur Prüfung der, mittelst des Apparats von Marsh erhaltenen Reactionen angestellt werden, hängt natürlich davon ab, ob alle oder nur einzelne dieser Reactionen erhalten wurden, ob sich z. B. nur ein Metallspiegel in der Reductionsröhre hervorbringen liess, oder ob gleichzeitig Flecken auf Porzellan, und in welcher Zahl diese hervorgebracht werden konnten u. s. w.

Ist in der Silberlösung ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man zunächst diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber Niederschlag, so ist schon hierdurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben auf einmal vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeitsschichten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlags, und durch vorsichtiges und allmäliges Vermengen der oberen Schicht mit der unteren kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd bekommen, so kann man das Silber durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen und aus dem Rückstande mittelst Soda und Cyankalium, nach Fresenius, einen Arsenspiegel darstellen, wie es weiter unten beschrieben werden wird. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Hat man ausser dem Metallspiegel in der Röhre Flecken auf Por-

zellan erhalten, so muss man diese nun zum Gegenstande weiterer Untersuchung machen. Man betupft einen möglichst starken Flecken mittelst eines dünnen Glasstabes mit Salpetersäure von 1,26 — 1,3 specif. Gewicht. Sollte nach einigen Minuten nicht vollständige Lösung entstanden sein, so setzt man noch ein wenig Säure hinzu. Erwärmung des Porzellans ist nur nöthig, wenn die Säure schwächer, als angegeben, ist. Hierauf bringt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak hinzu, wo dann der bekannte charakteristische gelbe Niederschlag entweder sogleich oder nach dem Zugeben einer Spur von Ammoniakflüssigkeit entsteht, wenn der Flecken ein Arsenflecken war (Seite 526). Dieser entscheidende Versuch muss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden, er erfordert, wie unser Döbereiner gesagt haben würde, Hände, die geübt sind, mit Minimis der Materie zu arbeiten. Anstatt der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, welche frei sein muss von überschüssigem Ammoniak, kann man auch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nehmen und dann höchst vorsichtig Ammoniakflüssigkeit zugeben, oder einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab darüber halten.

Sollte man fürchten, dass von der Salpetersäure zuviel zur Lösung des Fleckens angewandt worden wäre, so erwärmt man das Porzellan sehr gelinde und vertreibt dann den Ueberschuss der Säure, indem man vorsichtig auf den Tropfen bläst. In diesem Falle, nämlich bei Ueberschuss der Salpetersäure, kann leicht etwas Arsensäure entstehen, und man erhält dann durch das Silbersalz nicht einen rein gelben, sondern einen röthlichen oder bräunlichen Niederschlag, nämlich ein Gemenge von arsenigsaurem und arsensaurem Silberoxyd. Sehr dünne Glasstäbe zum Aufbringen der Säure und der Flüssigkeit auf die Flecken müssen genommen werden, damit nicht zuviel der Flüssigkeit daran hängen bleibt. Noch besser sind dünn ausgezogene Glasröhren, unten offen, aus denen die, capillarisch aufgesogene Flüssigkeit leicht in kleinen Tropfen durch Einblasen u. s. w. herausgetröpfelt werden kann.

Nach diesem Versuche betupft man einen anderen Flecken mit einer Lösung von Chlornatron; löst sich derselbe, so ist er ein Arsenflecken, bleibt er ungelöst, ein Antimonflecken (S. 526). Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein und es verschwindet dann beim Betupfen mit Chlornatronlösung dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Wackenroder). Die Wichtigkeit der Prüfung mit Chlornatronflüssigkeit wird besonders dadurch erhöht, dass man zu derselben die dünnsten Flecken benutzen kann, während es unmög. lich ist, mit so dünnen Flecken die Reaction mit Silbersalz hervorzubringen.

Ein anderer, nicht zu dünner Flecken kann durch Betupfen mit Sal-

petersäure, wie oben angegeben, gelöst, und zu der Lösung ein Tropfen höchst concentrirten, frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers gebracht werden. War der Flecken ein Arsenflecken, so entsteht ein rein gelber Niederschlag von Schwefelarsen, während, wenn er ein Antimonflecken war, ein orangefarbener Niederschlag von Schwefelantimon sich bildet. — An diesen Versuch schliesst sich der wichtige Versuch mit Schwefelammonium an (Seite 526).

Die Prüfung der Flecken, nach Cottereau, Lassaigne und Slater (S. 527), ist nur dann, zum Ueberfluss, vorzunehmen, wenn man Flecken in hinreichender Menge zu Versuchen hat.

Man legt, mit Recht, viel Gewicht darauf, dass der Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen einen Arsenspiegel, als *corpus delicti*, dem Richter vorzulegen im Stande sei. Aus diesem Grunde muss man darnach trachten, zwei Spiegel zu erhalten, von denen dann der eine zu den Acten gegeben, der andere näher untersucht wird. Ist nur ein einziger Spiegel zu erhalten gewesen, so bleibt nichts übrig, als denselben zu theilen. Man schneidet dann die Glasröhre in der Mitte des Spiegels mit einer scharfen Feile ein und bricht sie vorsichtig durch. Auch für diese Theilung bietet das Ausziehen der Röhre, wie es S. 518 beschrieben, grosse Vortheile dar, da in diesem Falle der Spiegel auf einer längeren Stelle der Röhre abgelagert ist, ja man braucht bei Anwendung solcher ausgezogenen Röhren nicht einmal zwei Spiegel zu machen, indem man durch die Theilung, wenn sie in der Mitte der Verdünnung vorgenommen wird, zwei ausgezeichnete Spiegel bekommt, von denen jeder einzelne gewöhnlich noch weit deutlicher ist, als ein in einer weiteren, nicht ausgezogenen Röhre entstandener Spiegel.

Der erste mit dem in der Röhre erhaltenen Spiegel anzustellende Versuch ist, dass man die abgeschnittene Röhre, mit dem Ende, wo der Spiegel sich befindet, in eine sehr kleine Flamme der einfachen Spirituslampe hält (Seite 509). Ist der Spiegel Arsen, so färbt sich die Flamme in der Oeffnung der Röhre bläulich weiss, und es verbreitet sich der knoblauchartige Arsengeruch, der höchst deutlich wahrzunehmen ist, wenn man die erhitzte Röhre rasch unter die Nase bringt. Dieser Geruch allein schon lässt über die Gegenwart von Arsen keinen Zweifel übrig. Der Versuch lässt sich wiederum am besten mit der ausgezogenen und in der Mitte des ausgezogenen Theils abgeschnittenen Glasröhre anstellen, indem hier die dünne Röhre in der kleinsten Flamme hinreichend erhitzt werden kann, und nur eine geringe Menge des Inhalts derselben für die weiteren Versuche verloren geht.

Zur weiteren Prüfung wird nun der Spiegel in Salpetersäure gelöst und diese Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft. Um die Lösung in der Säure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen Salpetersäure in ein kleines Porzellanschälchen oder Porzellannäpfchen und saugt denselben vorsichtig in der Röhre, worin sich der Spiegel befindet, auf. Dieser löst sich bei gehöriger Concentration der Säure sehr leicht,

und durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung in das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann auch die Röhre noch ausgespühlt werden. Die Prüfung mit der Silberlösung wird nun genau so ausgeführt, wie es S. 526 bei der Prüfung der Flecken gelehrt worden ist. — Ist Lösung genug vorhanden, so nimmt man auch die Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser vor, die ebenfalls höchst charakteristische Resultate giebt, und fehlt es nicht an Material, so prüft man auch das Verhalten des Spiegels gegen Chlornatronlösung (S. 526).

Hat man genau, so wie es vorstehend gelehrt, die Versuche angestellt, so muss dadurch entschieden sein, ob die mittelst des Apparats von Marsh erhaltenen Reactionen von Arsen oder Antimon oder von beiden Metallen herrühren. In dem letzteren, verwickelteren Falle wäre dann schliesslich, wenn irgend möglich, die Behandlung des Metallspiegels in einem Strome Schwefelwasserstoffgases und hierauf die Behandlung der entstandenen Schwefelmetalle in einem Strome Chlorwasserstoffgases vorzunehmen, wie es Fresenius vorgeschlagen und wie es oben S. 528 ausführlich beschrieben worden ist. Wöhler und Siebold bemerken für den Fall, dass Antimon gefunden worden sei, sehr richtig, dass dann erforscht werden müsste, ob der Vergiftete Antimonialia als Arzneimittel gebraucht habe, und sei gleichzeitig auch Arsen gefunden, so müsse die Prüfung dieser Arzneimittel auf einen Gehalt an Arsen verlangt und ausgeführt werden.

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen als aus Arsensäure- und Arsenigsäure-Salzen Arsen reducirt wird, wenn man sie mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natron schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat in allen den Fällen erhält, wo die Basen der Salze entweder gar nicht zugleich mit dem Arsen reducirt werden, oder aber wo sie zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen theilweise oder vollständig verlieren. Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich Rhodankalium (Sulfocyankalium), bei der Reduction der Säuren des Arsens entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kali.

Fresenius empfiehlt Schwefelarsen zu verwenden und zwar das gereinigte Schwefelarsen, wie es durch Behandeln des durch Schwefelwasserstoffgas entstandenen rohen Niederschlags mit Salpetersäure und Schwefelsäure, Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser, und Fällen der Lösung mit Schwefelwasserstoffgas erhalten wird (S. 516). Das so gefällte Schwefelarsen sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es auf dem Filter in Ammoniakflüssigkeit und verdampft die Lösung in einem Porzellanschälchen. Trocknet man das Schälchen mit dem Schwefelarsen im Wasserbade bei 40° C., so kann vor der Reduction

das Gewicht des Schwefelmetalls bestimmt, und daraus das Gewicht des Arsens oder der arsenigen Säure berechnet werden.

Ich habe schon S. 516 angeführt, dass auf diese Weise das Schwefelarsen, selbst von geübten Händen, nicht immer mit völliger Sicherheit absolut frei von organischen Substanzen erhalten wird. Aus diesem Grunde muss ich es für zweckmässiger halten, das von organischen Substanzen gänzlich freie Schwefelarsen anzuwenden, wie es resultirt durch Behandeln des rohen Schwefelarsens mit Salpetersäure, Schmelzen des Rückstandes mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron, Ausziehen oder Auflösen der Schmelze mit Wasser, Verdampfen der Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure, Erhitzen des Rückstandes mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure und Fällen der von schwefliger Säure völlig befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff (Seite 514). Auch dies Schwefelarsen wird, nachdem es auf einem kleinen Filter gesammelt worden, auf dem Filter in Ammoniakflüssigkeit gelöst, und diese Lösung wird in einem Schälchen verdampft. Es versteht sich von selbst, dass es ebenfalls gewogen werden kann; es ist sicher das Sulfid: AsS_3; 100 entsprechen 80,4 arseniger Säure und 60,9 Arsen.

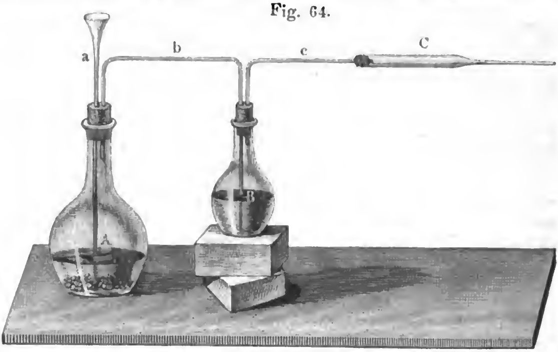
H. Rose hat gefunden, dass bei dem Schmelzen des Schwefelarsens mit Cyankalium nicht alles Arsen reducirt wird, sondern dass zugleich ein Sulfosalz entsteht, auf welches das Cyankalium nicht mehr wirkt. Ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemengt, so findet gar keine Reduction Statt, und es wird daher jedenfalls aus Dreifach-Schwefelarsen: AsS_3 eine grössere Menge Arsens reducirt als aus Fünffach-Schwefelarsen: AsS_5. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure, durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff auszuführen.

Da das Cyankalium das Arsen aus den Säuren des Arsens vollständig reducirt, so ist es aber wohl am rationellsten, aus dem auf angegebene Weise in dem Schälchen erhaltenen reinen Schwefelarsen eine arsensäurehaltige Masse darzustellen und diese, nicht aber das Schwefelarsen, zur Reduction zu verwenden. Man dampft über dem, in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt zerriebenes trocknes kohlensaures Natron hinzu, so dass eine alkalische Masse entsteht und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen. Diese Masse ist dann trefflich zur Reduction geeignet.

Der von Fresenius und Babo angewandte Reductions-Apparat ist Fig. 64 (a. f. S.) abgebildet. *A* ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäuregas. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen

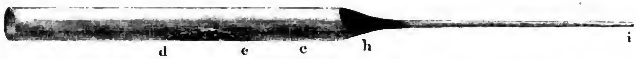
constanten Strom giebt) angefüllt. Durch eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe auf den Boden.

Fig. 64.



Durch die andere leitet eine Röhre *b* das Gas in die kleine Flasche *B*, in welcher es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre *c* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 65 in $^1/_2$ ihrer Länge abgebildet ist.

Fig. 65.



Wenn der Apparat vorgerichtet ist, reibt man in einem erwärmten Reibschälchen, am besten aus Achat, das zur Reduction bestimmte Schwefelarsen oder besser die mit kohlensaurem Natron neutralisirte, Arsensäure-Salz oder Arsenigsäure-Salz enthaltende Masse mit etwa 10 Thln. eines gepulverten, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. trocknem (wasserfreien) kohlensauren Natron und 1 Thl. Cyankalium zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht dann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *de* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass diese sonst an irgend einem anderen Theile beschmutzt wird. Der Papierstreifen wird mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dass das Gemenge unberührt liegen bleibt.

Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr auf den vorher passend ausgewählten Kork der Röhre *c* des Apparates, entwickelt dann durch Eingiessen von nicht rauchender Salzsäure durch die Trichterröhre einen mässigen Strom von Kohlensäuregas und trocknet das Gemenge auf das Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Spiritusflamme sehr gelinde erwärmt.

Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und

hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Blasen ohngefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man die Reductionsröhre bei *c* durch die Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten starken Spiritusflamme das Gemenge, von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist.

Das reducirte Arsen schlägt sich bei *h* nieder, während ein äusserst kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *c* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dies geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Die Röhre wird nun bei *e* abgeschnitten, verstopft und versiegelt zu den Acten gelegt.

Weil das Erhitzen der Reductionsröhre mit zwei einfachen Spirituslampen lästig ist, indem leicht eine Lampe der anderen im Wege steht und weil jeder Hauch die Flamme von der Röhre wegtreibt, so kann man auch zum Erhitzen eine Argand'sche Spirituslampe anwenden. Man bringt dann das zu reducirende Gemenge, auf angegebene Weise, weiter in die Röhre hinein, nahe der Stelle, wo sich die Röhre zur Verengerung wölbt, stellt unter dieselbe die brennende Spirituslampe mit nur wenig herausgeschraubtem Dochte, trocknet zuvörderst das Gemenge in dem heissen trocknen Luftstrome auf das Sorgfältigste aus und erhitzt schliesslich das Gemenge bis zum Schmelzen. Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre oder in der Wölbung als glänzender Spiegel an, leicht aber entsteht dann auch ein Anflug in der Röhre vor dem Gemenge. Das Wegtreiben des Arsens von einer Stelle zur anderen muss mit der äussersten Vorsicht bewerkstelligt werden, da es, selbst wenn der Gasstrom höchst schwach ist, immer einen Verlust an Arsen zur Folge hat. Es scheint, als ob sich das verflüchtigte Arsen aus dem schweren Kohlensäuregase weit weniger leicht ablagert, als aus dem leichten Wasserstoffgase. Wie ich schon S. 517 bemerkt habe, lässt sich, meines Bedünkens, eine höchst kleine Menge von Arsen nach diesem Verfahren nicht so charakteristisch sichtbar machen, wie nach dem Verfahren von Marsh.

Das Vorhandensein von Antimonverbindungen in der zu reducirenden Masse ist bei dem Verfahren von Fresenius und Babo ohne allen Belang, weil keine Spur des reducirten Antimons sich verflüchtigt und weil das reducirte Antimon das Arsen nicht fest zurückhält. Dies ist ein grosser Vorzug dieses Verfahrens; es ist bei demselben eine Verwechslung des Antimons mit Arsen ganz unmöglich. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht, und andere Metalle als Antimon und Zinn können nicht wohl vorkommen. (Siehe H. Rose, Pharm. Centralbl. 1853, S. 593, und Handbuch der analytischen Chemie.)

Die Reduction des Schwefelarsens und der Arsensäure-Salze durch Cyankalium lässt sich recht gut und einfacher auch in einer Glasröhre von der in Fig. 66 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Fig. 66.



Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung oder arsenhaltige Masse in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls völlig trocknen gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natron. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub

Fig. 67.



befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel und Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, so steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhalts und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 67). Ich empfehle, gegen das Ende der Operation die Hitze mit Hülfe des Löthrohrs oder, noch besser, des Gasbläsertisches zu verstärken, und kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (S. 533) anstatt mit kohlensaurem Natron mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Kalksalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt.

Man erkennt leicht, was Fresenius und v. Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft, und Spuren des Metalls können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des oben beschriebenen Apparats, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlensäuregas vor sich geht. Vielleicht liesse sich der Erfolg sichern durch Zusetzen einer kleinen Menge von einem Körper, welcher Kohlensäure ausgiebt, z. B. von kohlensaurem Kalk.

Wir gehen nun zu dem dritten der S. 507 angeführten Fälle.

Versuche von Orfila, Meurer und anderen Chemikern haben ergeben, dass das in den Magen gebrachte Arsen durch das Blut in die meisten Theile des Körpers gelangt und in diesen noch nachgewiesen werden kann, selbst wenn in dem Magen und dem Darmcanal, also in den ersten Wegen, nichts mehr davon angetroffen wird. Meurer und Prinz gaben einem Pferde vier Tage lang jeden Tag ein halbes Quentchen weissen Arsenik, als Bolus, und tödteten dasselbe dreissig Stunden nach der letzten Gabe. Es hatten sich keine Vergiftungs-Symptome gezeigt und in dem Magen wurde keine Spur von Arsen aufgefunden; aber das Gift wurde erkannt in dem Blute, in dem Harn und der Leber des Thieres.

Man hat daher bei gemuthmassten Arsenvergiftungen auch erforderlichenfalls den Harn, das Blut, die Leber, die Galle und andere flüssige und feste Theile des Körpers auf Arsen zu untersuchen, da nach Entfernung des grössten Theils des Giftes durch Erbrechen und durch Stuhlgang, das übrige aus den ersten Wegen durch Resorption in die flüssigen und festen Theile des Körpers übergegangen sein kann.

Der Harn kann entweder ohne Weiteres, oder nachdem man ihn durch Verdampfen concentrirt hat, mit Salzsäure angesäuert und, wie es S. 512 angegeben, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden. Man kann denselben aber auch ganz eindampfen und den Rückstand mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandeln, wie es S. 511 gelehrt.

Das Blut und die zu untersuchenden Organe, wie die Leber, die Nieren u. s. w. werden ebenfalls, die letzteren, nachdem man sie zerkleinert, mit concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, um das Organische, so viel als es irgend geschehen kann, zu zerstören, und auch die weitere Behandlung der resultirenden Flüssigkeit fällt ganz mit der Untersuchung der Contenta, Speisen etc., im zweiten Falle, zusammen.

Die gerichtlich chemische Untersuchung wird im hohen Grade mühsam und widerwärtig, wenn man es mit Leichen zu thun bekommt, die schon seit Monaten oder Jahren begraben waren und daher in Fäulniss und Verwesung übergegangen sind. In diesem Falle ist es häufig nicht mehr möglich die einzelnen Organe zu unterscheiden und zu trennen, und man ist dann genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einander verflossenen, oder auch, wie es unter gewissen localen Umständen erfolgt, zusammen vertrockneten Weichtheile, und selbst auch die Knochen, der Untersuchung zu unterwerfen. Hierbei darf man die Leiche nicht, um den Gestank zu zerstören, in ein Bad von Chlorwasser oder Chlorkalk-Lösung legen, weil dadurch Arsen ausgezogen und verloren gehen könnte. Wollte man sie mit Chlorgas desinficiren, so hätte man sich zu erinnern, dass zur Entwickelung desselben arsenfreie destillirte Schwefelsäure angewandt werden muss. Man trennt alle Weichtheile,

namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, sorgfältig von den Knochen, und behandelt sie dann ebenfalls, wie im zweiten Falle, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (Wöhler und v. Siebold).

Eine andere zweckmässige Behandlungsweise, die namentlich dann, wenn man eine erst Monate lang begraben gewesene ganze Leiche zu zerstören hat, den Vorzug verdienen kann, ist nach Wöhler und v. Siebold die folgende.

Die ganzen Weichtheile werden in einer grossen Schale von ächtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, geprüfter Salpetersäure übergossen und unter Umrühren mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalihydrat oder kohlensaurem Kali gesättigt und dann wird derselben noch ohngefähr eben so viel, als das Gewicht der Weichtheile betrug, fein geriebener geprüfter Salpeter beigemischt. Die ganze Masse wird dann, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand nun nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen, reinen, bis zum schwachen Glühen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Materie verbrannt und das Arsen, wenn es vorhanden war, in arsensaures Kali, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Materie unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse um so schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft, und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkomm weiss ist. So lange sie schwarz, kohleartig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kali enthält und arsensaures Kali enthalten kann, wird in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers aufgelöst und diese Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten phosphorsauren Kalk und der Kieselerde abfiltrirt, in einer Porzellanschale durch allmäligen Zusatz von concentrirter destillirter Schwefelsäure so gesättigt, dass davon ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist. Hierauf wird der entstandene Salzbrei so lange vorsichtig erhitzt, bis alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben sind. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des entstandenen schwefelsauren Kalis abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen, das Waschwasser mit der Flüssigkeit gemischt, diese dann mit

schwefliger Säure gekocht und hierauf Tage lang Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, indem man von Zeit zu Zeit erwärmt. Im Uebrigen wird dann wie im zweiten Falle weiter verfahren.

Zur Vervollständigung des interessanten Kapitels von der Ausmittelung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mag noch das Folgende über einige andere, namentlich auch über einige ältere Verfahrungsweisen hier eine Stelle finden.

Anstatt, im zweiten Falle, die Speisen, Contenta u. s. w. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, zur Zerstörung des Organischen zu behandeln, wie es S. 511 u. f. gelehrt worden ist, habe ich früher empfohlen, dieselben in einer Porzellanschale mit, durch Salzsäure stark sauer gemachtem Wasser so lange, anfangs bei mässiger, später bei höherer, dem Siedepunkte naher Temperatur zu digeriren, bis die Flüssigkeit so klar geworden, dass dieselbe eine rasche Filtration erwarten lässt, auch wenn nöthig, zuletzt einige Zeit lang sieden zu lassen. Die eventuell vorhandene arsenige Säure wird durch das angesäuerte Wasser leicht gelöst; Stärkemehl, wenn es vorhanden, wird in Gummi und Zucker verwandelt; Eiweiss und eiweissartige Stoffe schrumpfen zusammen oder werden ebenfalls gelöst, kurz die Masse wird verflüssigt. Nachdem die Flüssigkeit auf ein Filter gegeben, behandelt man den Rückstand, in der Schale, auf gleiche Weise mit salzsäurehaltigem Wasser und fügt dann die so gewonnene und filtrirte Flüssigkeit der ersteren hinzu. Aus dieser Flüssigkeit fällt man nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das eventuell darin enthaltene Arsen als Schwefelarsen, wie es S. 512 gelehrt worden. Es ist hierbei ganz besonders zu bemerken, dass, wenn sich auch nach 24stündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit keine Spur eines Niederschlags zeigt, ein solcher doch noch zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit eindampft, was daher niemals unterlassen werden darf. Hat die Flüssigkeit die Concentration erreicht, bei welcher die Ausscheidung des Niederschlags in Flocken erfolgt, so behandelt man dieselbe, nach dem Erkalten, nochmals mit Schwefelwasserstoff, um die Ausscheidung des Arsens vollständig zu machen. Der auf einem kleinen Filter gesammelte Niederschlag wird nun in Ammoniakflüssigkeit gelöst und weiter verarbeitet, wie es oben S. 513 u. f. angegeben ist.

Für den Fall, dass durch die Behandlung mit Salzsäure allein keine filtrirbare Flüssigkeit zu erhalten stand, empfahl ich, das Flüssige durch Coliren zu trennen und dann durch die Flüssigkeit anhaltend einen Strom gewaschenen reinen Chlorgases zu leiten, bis dieselbe klar und weingelb geworden, und sie dann erst, nach Verjagung des Chlors durch Erhitzen und nach dem Erkalten, mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Gegen dieses Verfahren, die Behandlung mit Salzsäure, erinnern Fresenius und Babo mit Recht, dass bemerkbare Spuren von Arsensuperchlorür sich verflüchtigen, wenn arsenige Säure in salzsaurer Lö-

sung wallend gekocht werde, und dass man dabei das Arsen nicht oder nicht vollständig in Lösung bekomme, sobald es als Schwefelarsen vorhanden.

Drunty hat zur Entfernung der organischen Substanzen, aus dem mit angesäuertem Wasser erhaltenen Auszuge der zu untersuchenden Masse, Weingeist in Vorschlag gebracht, und Brandes hat die Nützlichkeit desselben für diesen Zweck bestätigt. Hierauf gestützt, ist von Duflos und Hirsch in dem oben (S. 508) angezogenen Werkchen empfohlen worden, die zerkleinerten organischen Substanzen in eine tubulirte Retorte zu bringen, reine Salzsäure von 1,08 specif. Gew. ohngefähr so viel hinzuzufügen, als die festen Bestandtheile der Substanzen betragen, eine Vorlage mit etwa einer Unze Wasser anzulegen, die Retorte in einem Chlorcalciumbade zu erhitzen und den Inhalt so lange sieden zu lassen, bis der grösste Theil des Flüssigen überdestillirt ist, bis also der Rückstand sehr dick zu werden anfängt. Nach dem Erkalten soll dann die Vorlage entfernt, der Rückstand in der Retorte mit der doppelten Menge alkoholisirten Weingeists verdünnt und die Mischung nach einiger Zeit auf ein Seihtuch gebracht werden, wenn sich gröbere Stücken darin finden. Ist dann der Rückstand einige Male mit Weingeist ausgesüsst worden, so soll die Flüssigkeit filtrirt und von dem Filtrat dann der Weingeist abdestillirt werden. Was jetzt in der Retorte bleibt, wird mit dem früheren sauren Destillate vermischt, in welchem sich Spuren von Chlorarsen finden können, und nach dem Erkalten mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Auch dieser Methode muss der Vorwurf gemacht werden, dass sie Schwefelarsen nicht in Auflösung bringt, und dass sie ausserdem keine Vorzüge besitzt.

Graham bewerkstelligt die Entfernung der aufgelösten organischen Substanzen durch salpetersaures Silberoxyd. Man kocht, nach ihm, die zu untersuchenden Massen mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, colirt durch Leinen oder Baumwolle, fügt zu der abgegangenen Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd bis zur vollständigen Fällung der organischen Stoffe, entfernt das Silbersalz durch Kochsalz und behandelt das Filtrat nunmehr mit Schwefelwasserstoffgas. Abgesehen davon, dass auch diese Methode den gerügten Uebelstand zeigt, ist die Trennung einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit von Chlorsilber, durch Filtration, eine missliche Sache.

Danger und Flandin zerstören das Organische durch concentrirte Schwefelsäure. Sie vermischen die Substanzen in einer Porzellanschale mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzen. Die organischen Substanzen werden zuerst von der Säure zu einem schwarzen Brei aufgelöst, aber zuletzt bekommt der Inhalt der Schale, bei fortgesetztem Erhitzen, das Ansehen von trockner Kohle. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man die Schale erkalten, fügt dann mit einer Pipette etwas concentrirte Salpetersäure oder Königswasser hinzu und dampft abermals zur Trockne. Der Rückstand, mit ko-

chendem Wasser behandelt, liefert eine klare Flüssigkeit, in welcher eventuell vorhandenes Arsen als Arsensäure enthalten ist und welche man nur weiter verarbeiten, also durch Schwefelwassersoff fällen oder direct in den Apparat von Marsh bringen kann. Es versteht sich von selbst, dass die anzuwendende Schwefelsäure rein sein muss; bemerkt zu werden verdient aber noch, dass man ganz besonders dahin zu sehen hat, die zum Benetzen der Kohle benutzte Salpetersäure vollständig zu verdampfen, wenn die Flüssigkeit in den Apparat von Marsh kommen soll.

Das Verfahren von Danger und Flandin ist vorzüglich für die Untersuchung der festen Organe des Körpers, der Leber, Nieren u. s. w. empfohlen worden, aber man kann natürlich auch Blut, Galle u. s. w. nach dem Eindampfen, so wie Contenta, Speisen nach demselben untersuchen. Wegen der nachträglichen Benetzung der erkalteten Massen mit Salpetersäure kommt dabei das Arsen auch in Lösung, wenn es als Schwefelarsen vorhanden, aber, was vorherzusehen, Versuche haben bestätigt, dass bei der Behandlung mit Schwefelsäure Arsen als Superchlorür entweicht, wenn Kochsalz oder ähnliche Chloride vorhanden sind, und diese werden wohl hier niemals völlig fehlen. Orfila und Jacquelin erhielten deshalb, nach diesem Verfahren, stets weniger Arsen, als wenn sie die Zerstörung der organischen Stoffe durch Chlor bewerkstelligten. Dass das Verfahren ausserordentlich bequem ist, liegt auf der Hand; ich habe mittelst desselben vollkommen klare und reine Arsenlösungen aus Speisen, Organen u. s. w. erhalten, aber es hilft nichts, dasselbe muss zurückstehen.

Auf den Umstand, dass sich Arsen als Superchlorür verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein neues Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta, Ausgebrochenes) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure in zur vollständigen Zersetzung des Salzes nicht ausreichender Menge hinzu und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war. Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhalts. Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil er Veranlassung giebt zur Entstehung von schwefliger Säure, die das Destillat verunreinigt und ungeeignet macht zur Prüfung nach dem Verfahren von Marsh. Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken anzuwenden und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre einzugiessen, welche in der Mitte ∽förmig gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse zu dünn sein sollte, vor dem Eingiessen der

Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen (Schneider, Liebig's Jahresbericht 1851, S. 620; Fyfe, Journal für praktische Chemie, Bd. 55, S. 103).

Das gewonnene arsenhaltige Destillat soll entweder unmittelbar in den Apparat von Marsh gebracht werden oder man soll daraus durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen fällen, oder dasselbe durch Silberlösung auf Arsen prüfen. Da ich stets dagegen bin, salzsäurehaltige Flüssigkeit in den Apparat von Marsh zu bringen, so kann ich auch hier dem unmittelbaren Eingiessen des Destillats in den Gasentwickelungsapparat nicht das Wort reden. Uebrigens erfordert der grosse Gehalt des Destillats an Salzsäure und die oft beträchtliche Menge desselben ein allmäliges Eingiessen. Flüchtige organische Stoffe, welche durch Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen, und welche sich stets im Destillate finden, können überdem das Resultat unsicher machen. Die Prüfung des Destillats mit Silberlösung, welche Fyfe empfiehlt, ist gewiss auch nicht rathsam; man denke, wie viel Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angewandt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure also in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge von salpetersaurem Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht. Es wird daher immer am besten sein, das Arsen durch Schwefelwasserstoff aus dem Destillate zu fällen und dies dann weiter zu verarbeiten. Die Fällung erfolgt aber, wenigstens nach meiner Erfahrung, wegen der erwähnten organischen Stoffe nicht leicht, die Flüssigkeit färbt sich stark gelb und das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur sehr geringe Mengen Arsen vorhanden sind. Mit vielen anderen Verfahren theilt dies Verfahren endlich den Uebelstand, dass man, danach arbeitend, nicht auch eventuell auf andere giftige Metallverbindungen geführt wird. Nur Antimon und etwa auch Zinn können zugleich als Chloride in das Destillat übergehen.

In früherer Zeit wurde zum vollständigen Ausziehen der arsenigen Säure aus den organischen Substanzen sehr gewöhnlich die Behandlung derselben mit Kalilauge empfohlen. Man kochte die Speisen, Contenta u. s. w. mit verdünnter Kalilauge und säuerte dann die Masse mit Salzsäure an, wodurch die von der Kalilauge aufgelösten eiweissartigen Stoffe in fein zertheiltem Zustande wieder gefällt werden. Man erhält auf diese Weise eine saure Flüssigkeit, welche immer sehr reich an organischen Stoffen ist und aus welcher Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden Niederschlag fällt, selbst wenn keine Spur von Arsen vorhanden ist. Auch hat man zu berücksichtigen, dass beim Kochen der Eiweisskörper mit Kalilauge Schwefelkalium entsteht, welches, durch Salzsäure zersetzt, Schwefelwasserstoff giebt, der aus der in Auflösung gekommenen arsenigen Säure Schwefelarsen fällt. Mir ist bei einem auf solche Weise angestellten Versuche das Arsen völlig entgangen. Pettenkofer meint zwar, dass sich das Schwefelkalium leicht an der Luft oxy-

dire, empfiehlt aber doch, zur Sicherheit, die alkalische Lösung zuletzt mit etwas kohlensaurem Bleioxyd zu behandeln, um den Schwefel zu entfernen.

Man hat auch die organischen Substanzen mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung gekocht, die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und nun Chlor durch dieselbe geleitet bis zur Zersetzung aller organischen Stoffe, nämlich so lange, bis nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefässe noch freies Chlor durch den Geruch zu erkennen war, dann dies, so wie die bedeutende Menge der entstandenen Salzsäure, durch Verdampfen verjagt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Abgesehen davon, dass diese Behandlung mit Chlorgas eine ausserordentlich mühsame Operation ist, die zweckmässig durch Anwendung von chlorsaurem Kali, wie es S. 511 u. f. beschrieben, ersetzt werden kann, muss man auch einen Theil des Arsens bei dem Eindampfen der sehr sauren Flüssigkeit verlieren.

Da das Schwefelwasserstoffgas das Arsen aus seinen Lösungen, wenn man mit Umsicht operirt, vollständig fällt, auch wenn Ammoniaksalze und organische Substanzen in denselben enthalten sind, so ist man jetzt vollkommen einig darin, dass das Schwefelwasserstoffgas das beste Fällungsmittel des Arsens aus der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Flüssigkeit ist. Auch spricht noch zu Gunsten dieses Fällungsmittels, dass durch dasselbe gleichzeitig andere schädliche Metalle abgeschieden werden, welche möglicherweise vorhanden sein und die Vergiftung veranlasst haben können. Nur historisches Interesse hat daher die Methode von Valentin Rose, welcher Kalkwasser zur Fällung des Arsens anwandte. Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht (1 Aetzkali, 48 Wasser), die Abkochung durchgeseiht, das Durchgegangene zum Sieden erhitzt und, unter fortwährendem Sieden, mit Salpetersäure in kleinen Antheilen versetzt, so lange dadurch eine Ausscheidung erfolgte und bis die Flüssigkeit stark sauer, klar und hellgelb geworden war. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch ein genässtes Filter filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Kali, jedoch nicht vollständig, neutralisirt und zur Entfernung der Kohlensäure gekocht. Zu der klaren, schwach sauren Flüssigkeit gab man nun Kalkwasser im Ueberschusse hinzu und kochte hierauf einige Zeit lang, damit der entstandene Niederschlag, welcher neben arsenigsaurem Kalk auch phosphorsauren Kalk und geringe Mengen von organischen Stoffen enthielt, zusammensank. Aber die Gegenwart von organischen Stoffen und von Salzen, namentlich Salmiak, hindert die vollständige Abscheidung des arsenigsauren Kalks, daher werden kleine Mengen von arseniger Säure auf diesem Wege gar nicht angezeigt.

Der arsensaure und arsenige Kalk können zur Darstellung sehr ausgezeichneter Arsenspiegel benutzt werden, aber der nach Valentin Rose's mitgetheiltem Verfahren erhaltene Niederschlag ist dazu, wegen

des Gehalts an organischen Substanzen, welche beim Erhitzen brenzliche Producte geben, nicht geeignet. Man muss jedenfalls die Fällung der Kalksalze aus Lösungen vornehmen, welche frei sind von dergleichen Substanzen.

Eine solche Lösung kann man z. B. erhalten durch wiederholte Behandlung des rohen Schwefelarsens mit rauchender Salpetersäure oder besser durch vorsichtige Digestion des rohen Schwefelarsens mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Man macht die eine oder andere dieser Lösungen mit Kalilauge schwach alkalisch, giebt dann frisch bereitetes Kalkwasser im Ueberschuss hinzu und kocht, wodurch der niederfallende arsensaure Kalk körnig wird und leicht zu Boden sinkt.

Wenn die Menge des Niederschlags beträchtlich ist, kann derselbe auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst werden; ist sie aber so gering, dass nach dem Filtriren nichts von dem Filter genommen werden könnte, so muss man ihn durch Decanthiren aussüssen. Man giebt in diesem Falle die heisse Flüssigkeit mit dem Niederschlage in ein spitz zu laufendes Glas (Champagnerglas), lässt den Niederschlag sich absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mittelst einer Pipette ab, giesst wieder heisses Wasser, dem etwas Kalkwasser zugesetzt worden, darauf, lässt zu Boden senken, saugt die Flüssigkeit ab und verfährt wohl noch einmal auf gleiche Weise. Der in dem Glase zurückgebliebene, von dem Niederschlag getrübte Antheil der Flüssigkeit wird nun in ein Porzellanschälchen oder Uhrglas gegeben und darin zur Trockne verdampft.

Die Reduction bewerkstelligt man auf folgende Weise. Man vermischt den Rückstand, resp. den auf dem Filter gesammelten Niederschlag, mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver, schüttet das Gemenge in die Kugel des Fig. 68 abgebildeten Reductionsröhrchens, reinigt dasselbe,

Fig. 68.



wie es bei der Reduction des Schwefelarsens u. s. w. mittelst Cyankalium (S. 536) angegeben, auf das Sorgfältigste, trocknet auch vollständig das Gemisch in dem Röhrchen aus und erhitzt dann die Kugel, durch die Spiritusflamme unter Anwendung des Löthrohrs oder besser des Blasetisches, bis zum vollständigen Glühen. Man erhält so einen ausgezeichneten Arsenspiegel, wenn die Mischung gehörig ausgetrocknet und das Röhrchen sorgfältig ausgewischt worden war. Da Antimonverbindungen auf diese Weise keinen Metallspiegel geben, so ist der erhaltene Spiegel ein unzweideutiger Beweis des Vorhandenseins von Arsen. Dass der Spiegel noch weiter untersucht werden kann, nachdem man ihn abgeschnitten, versteht sich von selbst. — Besser als durch Kohle lässt sich auch hier die Reduction durch Cyankalium und kohlensaures Natron

bewerkstelligen; sie fällt dann mit der a. a. O. beschriebenen Reduction zusammen.

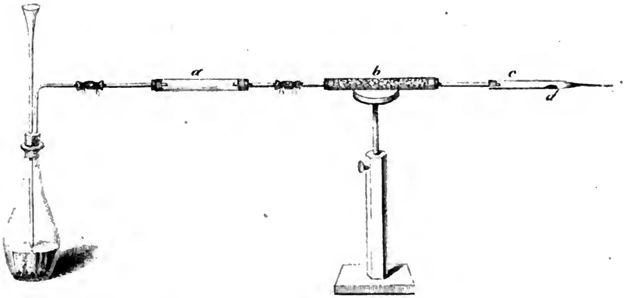
Anstatt aus den genannten Flüssigkeiten die Arsensäure durch Kalkwasser als arsensauren Kalk zu fällen, ist es jetzt weit empfehlenswerther, die Fällung der Säure durch ein Magnesiasalz als arsensaure Ammon-Magnesia zu bewerkstelligen. Man macht die fraglichen Lösungen mit Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch, und setzt dann eine salmiakhaltige Lösung eines Magnesiasalzes hinzu. Es scheidet sich allmälig der körnig krystallinische Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia aus, den man, wie angegeben, auf dem Filter oder in einem Glase auswäscht und zwar mit ammoniakalischem Wasser. Er wird dann, gut getrocknet, zur Reduction benutzt. Sowohl dieser Niederschlag als auch der arsensaure Kalk sind auch sehr geeignet für den Apparat von Marsh; man löst dieselben auf dem Filter in ein wenig verdünnter Schwefelsäure.

Berzelius, welcher zu einer Zeit ebenfalls die arsensaure Kalkerde zur Darstellung eines Arsenspiegels anwandte, stellte sich die dazu erforderliche Lösung von Arsensäure-Salz aus dem Schwefelarsen auf folgende Weise dar. Das durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhaltene, vorläufig gereinigte Schwefelarsen (S. 513) wurde, während es noch feucht war, in dem Schälchen oder Uhrglase mit etwas gepulvertem Salpeter unter gelindem Erwärmen verrieben, um es möglichst vollständig von den Wänden des Schälchens oder Glases abzulösen und fassbarer zu machen. Hierauf wurde etwas Salpeter in einem Porzellantiegel oder in einer Glasröhre geschmolzen und das Gemenge aus Schwefelarsen und Salpeter nach und nach eingetragen, so dass die Oxydation des Arsens und Schwefels nicht zu stürmisch erfolgte. Die geschmolzene Masse, welche arsensaures, kohlensaures, schwefelsaures, salpetrigsaures und unzersetztes salpetersaures Kali enthält, wurde nun in einer geringen Menge heissen Wassers gelöst, zu der Auflösung ein Ueberschuss von frisch bereitetem Kalkwasser gegeben, gekocht und dann weiter operirt, wie es vorhin beschrieben. Man erkennt, dass es dies Verfahren ist, welches Meyer zur Zersetzung der organischen Stoffe im rohen Schwefelarsen angewandt hat, mit der Abänderung, dass anstatt des salpetersauren Kalis, salpetersaures Natron und ausserdem zugleich kohlensaures Natron genommen wird, um eventuell zugleich das Antimon fortzuschaffen. Da die so erhaltene geschmolzene Masse eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Alkali enthält, so muss man die Lösung desselben vor dem Fällen mit Kalkwasser ansäuern und erwärmen, um die Kohlensäure auszutreiben. Das Ansäuern geschieht dann aber nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salpetersäure, um die Entstehung einer grossen Menge von Gyps zu verhüten. Dass für die Fällung mit Magnesiasalz Schwefelsäure genommen werden kann, versteht sich von selbst, man operirt dann ganz so wie es oben angegeben worden. Ich wiederhole es nochmals, es giebt kein besseres Verfahren zur Zerstörung der organischen Stoffe.

Später benutzte Berzelius das Schwefelarsen zur Gewinnung eines Arsenspiegels. Das Reductionsverfahren, welches dabei befolgt wurde, gab, in geübten Händen, Resultate, die die Resultate aller bis dahin bekannten Methoden zur Ermittelung des Arsens, bei gerichtlichen Untersuchungen, weit übertrafen. Das beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung zurückbleibende Schwefelarsen (S. 514) wurde feucht mit trocknem kohlensauren Natron gemengt (in einem Porzellanschälchen, Uhrglase, auch wohl auf der inneren Fläche der Hand), aus dem Gemenge wurde, wenn nöthig unter Befeuchten mit etwas Wasser, ein kleiner Cylinder geformt und dieser, nachdem er an der Luft und in gelinder Wärme getroknet worden, vorsichtig mit einem Glasstabe an die Stelle *d* in das, aus nicht zu dünnem Glase ausgezogene Reductionsröhrchen *c* des Apparats, Fig. 69, geschoben.

Der Apparat besteht aus einer Gasentbindungsflasche zur Entwicke-

Fig. 69.



lung von Wasserstoffgas aus verdünnter Schwefelsäure mittelst Zink, einer mit lockerer Baumwolle gefüllten Röhre *a* und einer Chlorcalciumröhre *b*. Das Reductionsröhrchen wurde an diese letztere am besten, wie es ersichtlich, auf einen kleinen Kork aufgesteckt. Waren alle Theile des Apparats gehörig mit einander verbunden, so goss man, in kleinen Antheilen, mässig verdünnte Schwefelsäure durch die Trichterröhre zu dem schon vorher in die Flasche gebrachten Zink und Wasser, um einen regelmässigen, nicht zu lebhaften Strom Wasserstoffgas zu erzeugen, und war die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas völlig verdrängt, so erwärmte man das Reductionsröhrchen sehr mässig, bei *d* und vor dieser Stelle, mit der Spirituslampe, und bewerkstelligte so sehr schnell die vollständige Austrocknung der Masse in dem erwärmten trocknen Gase. Die hinter der Masse sich ansammelnde Feuchtigkeit liess sich mit Leichtigkeit durch die Flamme aus dem Röhrchen treiben.

Sobald die vollständige Austrocknung erreicht war und das Glas des Reductionsröhrchens hinter der Stelle *d* sich etwas abgekühlt hatte,

wurde nun die Stelle *d* mit der Spirituslampe möglichst stark erhitzt. Es entstand hinter der erhitzten Stelle ein ausgezeichneter Spiegel von metallischem Arsen, wie es Fig. 70 zeigt.

Fig. 70.



Die Entstehung des Spiegels, das Auftreten des metallischen Arsens, erklärt sich nach H. Rose's Untersuchungen über die Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf Schwefelarsen auf folgende Weise. Das feucht bereitete Gemenge aus Schwefelarsen: AsS_3, und kohlensaurem Natron enthält arsenigsaures Natron und Natriumsulfarseniit, indem sich Natron und Schwefelarsen theilweis zu Schwefelnatrium und arsenige Säure umsetzen ($3 NaO$ und AsS_3 geben $3 NaS$ und AsO_3), von denen sich das erstere mit Schwefelarsen die letztere mit Natron verbindet. Beim Erhitzen des Gemenges giebt das Arsenigsäure-Salz Arsen aus, indem es zu Arsensäure-Salz wird und auch das Sulfarseniit entlässt Arsen, indem es sich in Sulfarseniat verwandelt ($5 AsS_3$ geben $3 AsS_5$ und As_2). Ausserdem wird die Arsensäure des Arsensäure-Salzes durch den Wasserstoff reducirt und so die Menge des Arsens vermehrt. Man glaubte früher, — auch mir schien es so — dass auch das Sulfosalz durch den Wasserstoff zersetzt werde, dass Sulfhydrat entstehe unter Freiwerden von Arsen, aber nach H. Rose ist dem nicht so, bleibt das Sulfosalz unverändert, erhält man also nicht die ganze Menge des Arsens (Pogg. Annalen, Bd. 90, S. 565; Pharm. Centralbl. 1854, S. 46)*).

Wie dem nun auch sei, es muss gegen diese Methode von Berzelius erhoben werden, dass sich das reducirte und verflüchtigte Arsen niemals vollständig in dem Röhrchen ablagert, sondern dass stets ein Theil davon von dem Gasstrome fortgerissen wird. Zündet man daher das Gas vor dem Reductionsversuche an, so zeigt sich, wenn die Reduction beginnt, sogleich die weisse charakteristische Färbung der Flamme, und hält man ein Porzellanschälchen in dieselbe, so entstehen darauf ausgezeichnete Arsenflecken. Man kann indess diesen Umstand auch als einen Vorzug dieses Reductionsverfahrens gelten lassen und sagen, dasselbe werde, wie das Verfahren von Marsh, nicht allein einen Metallspiegel, sondern auch die charakteristischen Flecke auf Porzellan liefern. Schon im Jahre 1830 wurde die weisse Färbung der Flamme bei dieser Reduction von meinem verehrten Lehrer, Wackenroder, als sehr charakte-

*) Wird Dreifach-Schwefelarsen trocken mit kohlensaurem Natron gemengt und erhitzt, so entsteht Arsensäure-Salz und Sulfarseniat unter Freiwerden von Arsen ($5 AsS_3 = 3 AsS_5$ und As_2, und erhitzt man Fünffach-Schwefelarsen mit kohlensaurem Natron, so entsteht Arsensäure-Salz und Sulfarseniat ohne dass Arsen auftritt. Unter. Wasserstoffgas giebt indess auch das letztere Gemenge einen Arsenspiegel, wegen Reduction der Arsensäure (H. Rose).

ristisch genommen und es wurde über die Flamme ein kleines Gläschen gehalten, um die arsenige Säure zu sammeln und durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen.

Die Menge des aus der Röhre entweichenden Arsens ist natürlich um so bedeutender, je lebhafter die Gasentwickelung; man hat deshalb für eine sehr mässige Entwickelung Sorge zu tragen. Ich glaubte früher, dass das Arsen als Arsenwasserstoffgas entwiche, aber Fresenius hat gefunden, dass dem nicht so ist, dass nämlich alles Arsen abgelagert wird, wenn man das Gas durch hinreichend lange, mit Baumwolle gefüllte Röhren leitet.

Wie bei dem Verfahren von Marsh, war es auch bei dem Reductionsverfahren von Berzelius durchaus erforderlich, völlig arsenfreie Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases zu benutzen. Um ganz sicher zu gehen, dass dem zur Reduction dienenden Wasserstoffgase nicht Arsenwasserstoffgas beigemischt sei, empfahlen deshalb Duflos und Hirsch, die dem Gasentbindungsgefässe zugekehrte Hälfte der Röhre *a* (Fig. 69) mit Baumwolle zu füllen, die mit einer Lösung von Quecksilberchlorid benetzt sei, welches Salz bekanntlich das Arsenwasserstoffgas zersetzt.

Duflos und Hirsch änderten das Reductionsverfahren von Berzelius dahin ab, dass sie nicht Schwefelarsen zu demselben anwandten, sondern Arsensäure-Salz. Sie oxydirten das rohe, organische Substanzen enthaltende Schwefelarsen durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, verdampften die Salpetersäure vollständig, mengten den Rückstand, am besten mit ein Paar Tropfen Kalilauge neutralisirt, mit ohngefähr dem Sechsfachen bis Achtfachen verkohlten Weinsteins, unter Anfeuchtung mit so viel Wasser, dass eine teigige Masse entstand, formten diese zu cylindrischen Stücken und reducirten, nach dem vollständigen Austrocknen, unter Wasserstoffgas, wie es für die Methode von Berzelius beschrieben. Ich kann aus eigener Erfahrung bekräftigen, dass man nach diesem Reductionsverfahren von jeder nur fassbaren Menge des arsensäurehaltigen Rückstandes einen reinen Spiegel von Arsen erhält, wenn die Zerstörung der organischen Stoffe hinreichend vollständig erreicht war. Jedenfalls ist es am besten, völlig reines Schwefelarsen zur Oxydation zu verwenden, also aus dem rohen Schwefelarsen erst völlig reines Schwefelarsen auf oft beschriebene Weise darzustellen. Uebrigens gilt für die Verflüchtigung des Arsens bei diesem Verfahren alles das, was für das Berzelius'sche Verfahren gilt.

Erheblicher als der Vorwurf, welcher dem Verfahren von Berzelius (resp. von Duflos und Hirsch) wegen unvollständiger Ablagerung des Arsens gemacht werden kann, ist der Vorwurf, dass auch Antimonverbindungen dabei einen Spiegel von Antimon geben, indem das reducirte Antimon in dem Wasserstoffgasstrome flüchtig ist. Besonders aus diesem Grunde muss das Verfahren von Fresenius und Babo über das Verfahren von Berzelius gestellt werden. Der Antimonspiegel unter-

scheidet sich übrigens hier, wie es S. 525 angegeben, von dem Arsenspiegel. Antimonflecken lassen sich auf Porzellan, während der Reduction, nicht erhalten; nur wenn man den Metallspiegel in den engeren Theil der Röhre treiben will, was weit schwieriger als bei dem Arsen zu ermöglichen, können Flecken auf Porzellan entstehen, die leicht von den Arsenflecken zu unterscheiden sind (S. 525).

Ich habe dem interessanten und wichtigen Kapitel von der Ausmittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen mehr Platz eingeräumt, als sonst wohl in einem Lehrbuche der Chemie zu geschehen pflegt. Ich habe namentlich die Art und Weise, wie ein Versuch anzustellen ist, so im Detail beschrieben, dass der in chemischen Arbeiten Geübte und der, welcher nicht gedankenlos zu arbeiten pflegt, vielleicht darüber lächeln wird. Für diesen ist aber das Geschriebene nicht geschrieben worden; es ist für Solche geschrieben, welche wohl wissen, was sie zu thun haben, aber nicht wissen, wie sie es zweckmässig thun sollen. Die Zahl derer ist unter den Apothekern noch immer sehr gross, und selbst Apotheker, welche wissenschaftliche Institute besucht haben, gehören nicht eben selten dazu. Die Apotheker sind es aber gerade, denen man in den meisten Fällen die gerichtlich-chemischen Untersuchungen anvertraut oder anvertrauen muss*), und doch findet man nicht einmal in allen Apotheken das, was zu einer solchen Untersuchung erforderlich ist. Neben der grossen, zu Decocten benutzten Argand'schen Spirituslampe ist nicht immer eine stellbare Argand'sche Spiritus lampe vorhanden, wie sie für unseren Zweck geeignet ist; Glasröhren von entsprechender Weite und Glasstärke und namentlich passende kleine Porzellantiegel werden ebenfalls nicht immer angetroffen. Auch reines Zink fehlt häufig. Es wird daher zunächst zweckmässig sein, zusammenzustellen, was man im Allgemeinen zu einer gerichtlichen Untersuchung an Utensilien und Materialien bedarf:

Grosse Porzellanschalen.
Kleine Porzellanschälchen**).
Kleine, dünne Porzellantiegel, zum Gebrauch über der Spirituslampe***).

*) Meistens sind die Apotheker gern bereit eine gerichtlich-chemische Untersuchung auszuführen, indess doch nicht immer. Ein Fall, wo ein Apotheker die Ausführung einer gerichtlich-chemischen Untersuchung geradezu verweigerte, weil er mit solchen schmierigen Untersuchungen nichts zu thun haben wollte, ist die Veranlassung gewesen, den concessionirten Apothekern des Herzogthums Braunschweig die Verpflichtung aufzuerlegen, dass sie dergleichen Untersuchungen anstellen, wenn sie dazu aufgefordert werden.

**) Von ausgezeichneter Güte sind die Porzellanschalen der Herzogl. Braunschweigischen Porzellanfabrik zu Fürstenberg.

***) Ich beziehe dieselben aus Leipzig aus der Niederlage der Königl. Sächsischen Porzellanfabrik.

Bechergläser oder Kolben von verschiedener Grösse.

Apparat und Materialien zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, mit Waschflasche.

Gasentwickelungsapparate von verschiedener Grösse zu dem Versuche von **Marsh** oder **Fresenius** und **Babo**.

Glasröhren, namentlich sogenannte Reductionsröhren *).

Verschiebbare **Argand**'sche Spirituslampe.

Reines Zink, reine Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, reines chlorsaures Kali, salpetersaures Natron, kohlensaures Natron, Ammoniakflüssigkeit u. s. w. Frisch bereitetes kräftiges Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium, frisch bereitete alkalische Lösung von Chlornatron (Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natron geleitet).

Bei den Revisionen der Apotheken ist auf das Vorhandensein der zu gerichtlichen Untersuchungen nothwendigen Utensilien und Materialien zu achten.

Ist aber auch Alles vorhanden, was zur Untersuchung erforderlich ist, und hat der Apotheker eine Anleitung zur Untersuchung neben sich oder hat er eine solche vorher gründlich studirt, immer wird noch Manches seinem Urtheil überlassen bleiben, immer wird noch Viel auf seine Befähigung ankommen. Es lässt sich nicht genau sagen, wie viel Salzsäure und chlorsaures Kali zur Zerstörung der organischen Stoffe genommen werden müssen; es lässt sich nicht am Aeusseren erkennen, ob durch eine Flüssigkeit hinreichend lange Schwefelwasserstoff geleitet ist, es bleibt ihm überlassen, das Gasentbindungsgefäss zu dem Versuche von **Marsh** weder zu gross noch zu klein zu nehmen; — ich habe gesehen, dass zur Untersuchung einer halben Messerspitze voll einer, wie man wissen konnte, sicher nur wenig Arsen enthaltenden Substanz, in dem Apparate von **Marsh**, eine vier Pfund fassende **Woulff**'sche Flasche angeschleppt wurde, während ich den Versuch in einem etwa drei Unzen fassenden Fläschchen ausführte; — von ihm hängt es ab, ob schöne und deutliche Arsenspiegel erhalten werden; — ich habe gesehen, dass pfundschwere Porzellanreibschalen zur Ablagerung der Flecken genommen waren, und die Flecken waren noch dazu auf die äussere Seite der Reibschalen abgelagert, — die Prüfung der Arsenspiegel und Arsenflecken erfordert eine gewandte Hand, und die Reduction nach dem Verfahren von **Fresenius** und **Babo** gelingt nur unter der Hand eines vorsichtigen und sorgsamen Arbeiters, dem einleuchtet, wie wichtig das Austrocknen des Gemenges, die Mässigung des Gasstroms, die Regulirung der Flamme ist. Wer vermag ausserdem vorherzusehen, in welcher Weise der Scharfsinn des Sachverständigen während einer Untersuchung in

---

*) Sämmtliche Glasgefässe sind sehr schön von **Chr. Fr. Stender**, Glashütte bei Lamspringe (Königreich Hannover) zu beziehen.

Anspruch genommen werden kann oder was ihnen zur Untersuchung gegeben wird*).

---

*) In dem Dombrowsky'schen Vergiftungs-Processe, einer *cause celèbre*, welche auch in dem neuen Pitaval aufgenommen ist, entschied die chemische Untersuchung einer Stelle auf einem eisernen Ofen über Leben und Tod eines Verbrechers. Es war durch die gerichtliche Untersuchung bis zur moralischen Gewissheit erwiesen, dass Dombrowsky seiner Frau am Montage fein zerriebenen Fliegenstein auf Leberwurst und Brot gegeben; die Frau hatte die vergiftete Speise ausgebrochen, war heftig erkrankt, von dem Arzte als am Magen leidend behandelt und am Freitage als Reconvalescent entlassen worden. Am Sonnabend starb die Frau; in dem Magen wurden beträchtliche Mengen Fliegenstein gefunden und in den Taschen von Dombrowsky's Schlafrocke fanden sich Spuren desselben fein gepulverten Fliegensteins. Unmöglich konnte aber das in dem Körper gefundene Gift von dem am Montage gegebenen Gifte herrühren, seit dem Montage in dem Körper geblieben sein. Die Frau musste in der Nacht vom Freitage zum Sonnabende nochmals Arsenik erhalten haben. Sie hatte in dieser Nacht, auf Vorschrift des Arztes, als Getränk Sagoschleim mit Rothwein genossen; der Mann hatte den Trank bereitet, ihn von der Krankenwärterin versuchen lassen und dann im Nebenzimmer in ein Trinkglas gegossen. Die Krankenwärterin deponirte, dass das Getränk von der Frau, nachdem sie davon genossen, zurückgewiesen worden sei, weil es ihr Brennen verursache, dass deshalb das Glas nicht geleert worden. Am anderen Morgen habe Dombrowsky der Frau dringend empfohlen, den Rest des schönen Tranks zu nehmen, und da derselbe kalt geworden, habe er das Glas auf den geheizten Ofen gestellt. Das Glas sei aber zersprungen und der Ofen von Dombrowsky mit Papier ausgewischt worden. Während der Verhandlungen vor den Geschworenen beantragte der Vertheidiger des Dombrowsky die Untersuchung der Stelle des Ofens, wo das Glas zersprungen. Er hatte nämlich Dombrowsky darauf aufmerksam gemacht, dass es von der grössten Wichtigkeit sei, darzuthun, dass der von ihm zubereitete Sagoschleim kein Arsen enthalten habe, und gefragt ob er die Untersuchung der Stelle des Ofens beantragen solle. Werde kein Arsen gefunden, so werde dies ausserordentlich zu seinem Gunsten reden, werde aber Arsen gefunden, so werde ihn die Untersuchung um den Hals bringen. Dombrowsky gab seine Zustimmung zu der Untersuchung, entweder weil er meinte, dass er den Ofen genügend abgewischt oder weil er nicht glaubte, dass sich Arsen auf dem Ofen, der geheizt worden, nach einem Vierteljahre noch werde erkennen lassen. Der Präsident des Gerichtshofs richtete nun an die chemischen Sachverständigen die Frage, ob sich möglicherweise unter den obgewalteten Verhältnissen auf dem Ofen noch könne Arsen auffinden lassen. Der eine Sachverständige verneinte die Frage ganz entschieden, der zweite Sachverständige, ein Apotheker, mit welchem und dem Vertheidiger ich schon vorher privatim die Sache besprochen, und welcher bei dieser Besprechung auf das Bestimmteste behauptet hatte, es lasse sich auf einem Ofen, der so lange geheizt worden, nicht mehr Arsen finden, äusserte vor dem Gerichtshofe, wenn arsenige Säure vorhanden gewesen, könne sie gefunden werden, wenn aber Fliegenstein, nicht! Der dritte Sachverständige, ebenfalls ein Apotheker, sprach sich in gleicher Weise aus und fügte später hinzu, die Untersuchung sei nutzlos, da der Ofen ausgewischt worden. Nur auf meine höchst entschiedene Versicherung, dass wenn der fragliche Trank Arsen enthalten habe, die Chemie dasselbe auf dem Ofen nachweisen werde, verfügte der Gerichtshof die Untersuchung. Die beiden Apotheker und ich wurden nun von dem Untersuchungsrichter in das Dombrowsky'sche Haus geführt. Es zeigte sich auf dem untersten Kasten des eisernen Ofens ein Rostflecken, und es gelang mir sehr leicht, mittelst eines

Ueber die bei Ausführung einer gerichtlich chemischen Untersuchung, zur Vermeidung von Irrungen, zu befolgenden Vorsichtsmaassregeln mag schliesslich noch das Folgende gesagt sein.

Die Gefässe, welche die zu untersuchenden Substanzen enthalten, müssen dem Chemiker resp. Apotheker versiegelt und gehörig bezeichnet übergeben werden.

Sehr wahr bemerken Wöhler und v. Siebold, dass die Gegenwart von Gerichtspersonen oder des Physicus bei der Untersuchung,

---

Messers etwa eine halbe Messerspitze voll Rost abzukratzen und mittelst eines Federbartes auf ein Stück Papier zu fegen. Der eine Apotheker setzte sich sofort hin und untersuchte den Rost mittelst des Löthrohrs; es zeigte sich keine Spur von arsenikalischem Geruche. Höhnend musste ich mir sagen lassen, dass seine Vorhersagung eingetroffen. Ich bat, den Rost nach der Apotheke zu nehmen, um ihn in grösserer Ruhe und auf andere Weise zu untersuchen. Es geschah. Der Rost wurde mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in einen kleinen Apparat von Marsh gebracht. Es wurden so schöne Arsenflecken erhalten, dass ich dem Gerichtshofe und den Geschworenen sagen konnte, dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit nachgewiesen worden sei, und dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit werde nachgewiesen werden. Die Chemie hatte also in der langen Kette von Indicien das einzige noch fehlende Glied ergänzt und der ganze Verlauf der Vergiftung stand nunmehr klar vor den Augen.

Im Interesse der beiden Apotheker schwieg ich über diesen höchst interessanten Fall, aber diese beiden Herren schwiegen nicht, sondern brachten ihn sogleich vor die Oeffentlichkeit, natürlich mit Hinweglassung der ihnen nicht zusagenden Umstände. Jetzt da der Fall, wie schon gesagt, im Pitaval steht, — selbst der Controverse ist darin Erwähnung gethan — habe ich es für Pflicht gehalten, das Sachverhältniss im Interesse der Wissenschaft der Wahrheit getreu darzulegen. Ich wäre meiner Stelle nicht werth, wenn ich nicht etwas mehr von Chemie verstände als diese beiden Apotheker, ich musste daher nur lächeln, als die beiden Herren dem Gerichtshofe gegenüber sich nach mir anders über die Sache aussprachen, als ich es gethan, empört aber hat es mich, dass die beiden Herren, nicht zufrieden, mich so öffentlich als einen Dummkopf behandelt zu haben, sich nicht entblödeten, stichelnde und höhnende Aeusserungen zu thun, als ich wirklich an die Untersuchung ging. Es ist leider wahr, dass man Hammer sein muss, wenn man nicht auf sich hämmern lassen will; ein freundliches, nachsichtiges Verfahren auf der einen Seite, ruft nur zu häufig ein freches patziges Benehmen auf der anderen Seite hervor; eine Erfahrung die ich während meiner langjährigen amtlichen Wirksamkeit oft genug bestätigt gefunden habe. Als das Arsen in dem Roste gefunden war, sagte einer der Herren Apotheker, er habe deshalb gegen die Untersuchung des Ofens gesprochen, weil Dombrowsky zu sehr entlastet worden wäre, wenn sich kein Arsen hätte nachweisen lassen! Als ob die Chemie nur dazu da wäre, einen Angeklagten an den Galgen zu bringen.

Ich habe diesen Winter $2\frac{1}{2}$ Gran Fliegenstein, mit Wasser zerrieben, auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens im Arbeitszimmer des Laboratoriums giessen lassen, dann nach länger als zwei Monaten, während der der Ofen täglich und oft äusserst stark geheizt wurde, den Rost abkratzen und untersuchen lassen, und das Arsen wurde ebenfalls sogleich gefunden. Auch diesmal gab der Rost vor dem Löthrohre keinen Arsengeruch, ein Umstand, auf den schon H. Rose in seinem Handbuche der analytischen Chemie aufmerksam macht.

nicht allein überflüssig, sondern sogar störend sei. Wer kann mit der gehörigen Ruhe arbeiten, wenn Personen zugegen sind, die nur Langeweile haben können *)!

Die zur Untersuchung erforderlichen Utensilien müssen entweder neue oder doch auf das Sorgfältigste gereinigte sein. Es ist offenbar zu weit gegangen, wenn man verlangt, dass sie ohne Ausnahme neue sein müssen. Warum soll man z. B. nicht einen schon gebrauchten, aber sorgfältig gereinigten Trichter anwenden dürfen! Dass sämmtliche Reagentien vor der Benutzung auf Arsen zu prüfen sind, ist schon früher, Seite 506 und 519, hervorgehoben worden.

In dem Locale, worin die Untersuchung vorgenommen wird, darf während derselben nicht von Anderen gearbeitet werden, der Untersuchende muss die verschiedenen Gegenstände der Untersuchung nicht aus den Augen lassen, und wenn er sich entfernen will, das Local verschliessen oder das zur Untersuchung Gehörige in ein zu verschliessendes Local bringen.

Kann nachgewiesen werden, dass der Untersuchende auch nur eine der angeführten Vorsichtsmaassregeln zu befolgen unterlassen hat, so ist die Untersuchung nichts werth; die genaue Befolgung derselben ist deshalb in dem Berichte ausdrücklich zu bemerken. Wenn man bedenkt, dass es sich um die Freiheit, ja um das Leben eines Menschen handelt, wird man aus eigenem Antriebe, mit der ängstlichsten Sorgfalt, alles vermeiden, was zu Irrungen oder Täuschungen führen kann **).

Antimon.

Syn.: Spiessglanz; Zeichen: Sb (Stibium). — Aequivalent: 129 oder 1613. — Berzelius setzt, wie bei dem Arsen, 1 Aeq. Antimon = 2 At. Antimon; 1 At. Antimon nach ihm: 806,452, wonach das Doppelatom oder Aequivalent: 1612,904.

Die Verbindung des Antimons mit Schwefel war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Basilius Valentinus lehrte gegen das Ende des funfzehnten Jahrhunderts zuerst die Abscheidung des Antimons aus dieser Verbindung. Die Alchymisten beschäftigten sich eifrig mit dem Antimon und es gehört zu den Metallen, von denen Präparate schon sehr früh in der Heilkunst eine ausgezeichnete Rolle spielten.

---

*) Wie mir, wird auch Anderen nicht unbemerkt geblieben sein, dass sich zu gerichtlichen Untersuchungen diejenigen Physiker drängen, welche stets Neigung haben, etwas von dem Staate zu ziehen. Ich habe sehr erbauliche Liquidationen für Assistenz bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gesehen.

**) Von dem Kapitel über Ausmittelung des Arsens ist ein besonderer Abdruck erschienen; in diesem habe ich auch, als Anhang, von der Ausmittelung einiger anderer Gifte geredet, so dass der Abdruck als Pro memoria für gerichtlich-chemische Untersuchungen überhaupt benutzt werden kann.

Obgleich nirgends in grossen Massen angehäuft, finden sich Antimonerze und antimonhaltige Erze doch sehr verbreitet in der Natur. Gediegen Antimon kommt vorzüglich am Harze, in der Dauphinée und in Böhmen mit anderen Antimonerzen vor. Das wichtigste von allen Antimonerzen ist das Grauspiessglanzerz, dass dem Antimonoxyd proportionale Schwefelantimon: SbS_3. Dasselbe findet sich, meist strahlig krystallinisch oder aber blätterig und dicht, in den metallführenden Gängen des Urgebirgs und Uebergangsgebirges, in Ungarn, Böhmen, am Harze, in Frankreich, England, begleitet von Quarz, Braunspath, Kalkspath, Schwerspath, Eisenspath, Schwefelkies u. s. w. Es ist auf ähnliche Weise entstanden wie Bleiglanz, Kupferkies, und hat mit diesen gleiches Alter.

Mit dem Grauspiessglanzerze kommen Verbindungen von Schwefelantimon mit anderen Schwefelmetallen vor, so der Bournonit: $3\,Cu_2S, SbS_3 + 2(3\,PbS, SbS_3)$; der Zinkenit: PbS, SbS_3; der Jamesonit: $3\,PbS, 2\,SbS_3$ oder $2(PbS, SbS_3) + PbS$; der Plagionit: $4\,PbS, 3\,SbS_3$ oder $3(PbS, SbS_3) + PbS$ oder $PbS, SbS_3 + 3\,PbS, 2\,SbS_3$ (Verbindung von Zinkenit und Jamesonit; Rammelsberg); der Kupferantimonglanz: Cu_2S, SbS_3.

Durch Zersetzung des Grauspiessglanzerzes, auf den Gängen enstanden, kommen in geringer Menge vor: das Weissspiessglanzerz: SbO_3 (Antimonoxyd); der Spiessglanzocker: SbO_5 (Antimonsäure); das Rothspiessglanzerz: $SbO_3, 2\,SbS_3$ (Antimonoxysulfuret).

In Verbindung mit Schwefelsilber bildet das Schwefelantimon die reichen Silbererze: Sprödglaserz, $6\,AgS, SbS_3$ und dunkles Rothgültigerz: $3\,AgS, SbS_3$; in Verbindung mit Schwefeleisen oder Schwefelzink, mit Schwefelkupfer oder Schwefelsilber findet es sich in den Fahlerzen; in Verbindung mit Schwefel und Nickel in dem Nickelantimonglanz: $NiS_2, NiSb$.

Wegen der Isomorphie des Antimons mit Arsen ist in den Erzen, welche Antimon enthalten, so namentlich auch in dem Grauspiessglanzerze, sehr häufig ein Antheil Antimon durch Arsen vertreten.

Das Antimon wird für den Handel fabrikmässig dargestellt aus dem Grauspiessglanzerze, oder aus dem durch Absaigern erhaltenen reineren Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) und zwar auf ähnliche Weise wie das Blei aus dem Bleiglanz, nämlich entweder durch Schmelzen des Erzes mit Eisen, welches sich mit dem Schwefel verbindet (Niederschlagarbeit), oder durch Rösten desselben, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure, das Antimon zu antimonsaurem Antimonoxyd oxydirt werden, und Schmelzen des Rückstandes von oxydirtem Antimon, mit Kohle und Flussmitteln (Röstarbeit).

Das Eisen, welches man zur Entschwefelung des Schwefelantimons benutzt, muss Schmiedeeisen sein, weil nur das reine Eisen sich leicht mit dem Schwefel verbindet. Man bringt das Eisen (bei Versuchen in kleinerem Maasstabe: eiserne Nägel) in einem Tiegel zum lebhaften

Rothglühen, und wirft dann das Schwefelantimon darauf. Es entstehen, wenn die Temperatur hoch genug ist, zwei flüssige Producte, nämlich: Antimonregulus und Schwefeleisen. Man lässt langsam, in dem Tiegel selbst oder in einem Giesspuckel, erkalten und trennt den Regulus, welcher wegen des grösseren specifischen Gewichts die untere Schicht bildet, durch Hammerschläge von dem Schwefeleisen. 100 Thle. Schwefelantimon, welche 72,8 Antimon und 27,2 Schwefel enthalten, bedürfen zur vollständigen Entschwefelung 42 Thle. Eisen. Wird das Eisen in grösserer Menge angewandt, so entsteht eine sehr schwer schmelzbare Legirung von Antimon und Eisen, und es erfolgt keine vollständige Trennung des Regulus von dem Schwefeleisen.

Da das Schwefeleisen eine hohe Temperatur zum Schmelzen erfordert und da das specifische Gewicht desselben nicht sehr viel geringer ist als das specifische Gewicht des Antimonmetalls, so muss man, theils um eine vollständige Zersetzung herbeizuführen, theils um eine möglichst vollständige Trennung des Schwefeleisens von dem Regulus zu erreichen, die Temperatur bei dem beschriebenen Reductionsprocesse sehr hoch steigern, was eine nicht unbeträchtliche Verflüchtigung des Antimons zur Folge hat. Man erhält bei demselben nur höchstens 55 Proc. vom Gewichte des Schwefelantimons an Regulus, während doch, wie erwähnt, fast 73 Proc. Antimon darin enthalten sind (Liebig).

Aus diesem Grunde setzt man mit grossem Vortheile bei diesem Reductionsprocesse Körper zu, welche im Stande sind, mit dem Schwefeleisen eine leichter schmelzbare, dünnflüssigere und specifisch leichtere Verbindung zu geben. Hierzu eignen sich vorzüglich Schwefelalkalimetalle, z. B. Schwefelnatrium, das mit dem Schwefeleisen eine leicht schmelzbare Schlacke bildet, von der sich der Regulus schon bei mässiger Rothglühhitze sehr vollständig trennt. Ein Ueberschuss an Schwefelnatrium muss hierbei vermieden werden, weil er durch Bildung von Sulfantimoniit einen Verlust an Antimon zur Folge hat. Man wendet bei der Reduction nicht Schwefelnatrium direct an, sondern man mengt dem Schwefelantimon schwefelsaures Natron und Kohle bei, aus denen sich in der Glühhitze Schwefelnatrium erzeugt. 100 Schwefelantimon, 42 Eisen, 10 wasserfreies schwefelsaures Natron und $2^1/_2$ Kohle ($3^1/_3$ Kohle, Wittstein) haben sich als das passendste Verhältniss bewährt, bei welchem man indess doch nur gegen 64 bis 66 Proc. Antimon erhält. Anstatt des schwefelsauren Natrons kann auch kohlensaures Natron benutzt werden, jedoch ist dann die Schlacke nicht so leichtflüssig, und das Aufschäumen, von entweichender Kohlensäure herrührend, macht die Operation unbequem. Eisenoxyde, Spatheisenstein, Hammerschlag, Frischschlacke lassen sich unter passendem Zusatz von Kohle und kohlensaurem Natron anstatt des metallischen Eisens anwenden (Liebig, Berthier).

Die Zersetzung des Schwefelantimons durch Eisen u. s. w. kann auch in einem Flammenofen ausgeführt werden und man kann, wie schon oben

erwähnt, das durch Handscheidung von der Bergart befreite Grauspiessglanzerz, ohne es vorher auszuschmelzen, dazu benutzen. Das Gemenge aus Eisen, schwefelsaurem Natron, Kohle und Erz wird mit einer Kohlenschicht bedeckt und allmälig bis zum Weissglühen erhitzt. Nachdem man die flüssige Masse so weit hat erkalten lassen, dass sie ruhig fliesst, sticht man ab.

Zur Gewinnung des Antimons mittelst der Röstarbeit wird das fein gepochte und gesiebte Grauspiessglanzerz, oder das Schwefelantimon, auf der Sohle eines Flammenofens unter fortwährendem Umrühren erhitzt, geröstet, bis es nicht mehr zusammenballt, und bis es erkaltet aschgrau erscheint, bis nämlich der Schwefel zu schwefliger Säure, das Antimon zu antimonsaurem Antimonoxyd oxydirt worden ist. Wegen der Leichtschmelzbarkeit des Schwefelantimons muss bei diesem Röstprocesse die Temperatur, besonders im Anfange, sehr niedrig gehalten werden, so niedrig, dass nicht einmal ein Zusammensintern stattfinden kann. Das Röstproduct, die Spiessglanzasche, wird durch Schmelzen mit Kohle und kohlensaurem Natron — man tränkt die Kohle, etwa 20 Procent, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron — oder mit rohem Weinstein in Tiegeln reducirt. Diese Methode der Gewinnung des Antimons liefert ebenfalls nicht alles Metall, welches in dem Schwefelantimon enthalten ist, weil bei dem Rösten ein nicht unbeträchtlicher Antheil als Oxyd mit der schwefligen Säure entweicht. Man erhält nur etwa 73 Proc. Spiessglanzasche und ohngefähr 45 Proc. Regulus, aber dieser ist reiner als der mittelst Eisen abgeschiedene.

Berzelius empfiehlt zur Darstellung des Antimonmetalles, ein Gemenge aus 4 Thln. Schwefelantimon, 3 Thln. rohem Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Thl. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel einzutragen und nach erfolgter Verpuffung bis zum vollständigen Flusse zu erhitzen. Der Schwefel des Schwefelantimons und der Kohlenstoff der Weinsäure werden theilweis durch den Salpeter oxydirt, das Antimon abgeschieden, ein grosser Theil desselben geht aber als Schwefelsalz in die Schlacke, weshalb die Ausbeute nur gering. Bei einem Versuche wurden nur etwa 30 Proc. Regulus erhalten (Otto). Besser ist das Resultat der Methode von Duflos, nach welcher man 8 Thle. Schwefelantimon, 1 Thl. trocknes kohlensaures Natron und 1 Thl. Kohle schmilzt, wobei Schwefelnatrium als Schlacke erhalten wird. Man gewinnt, nach Liebig, 66 Proc. Regulus.

Wie oben erwähnt, ist in dem Grauspiessglanzerze gewöhnlich ein Theil Antimon durch Arsen vertreten, und deshalb enthält der in den Handel kommende Antimonregulus gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Arsen. Ausserdem finden sich in demselben, theils von den begleitenden Erzen (Bournonit u. s. w.), theils von den zur Abscheidung benutzten Materialien herrührend: Kupfer, Blei, Eisen und bisweilen noch Schwefel.

Alle die genannten, das Antimon verunreinigenden Metalle haben

eine grössere Verwandtschaft entweder zum Schwefel oder zum Sauerstoff als das Antimon, und können daher durch Umschmelzen mit passenden Schweflungs- und Oxydationsmitteln theils als Schwefelmetalle, theils als Sauerstoffverbindungen in die Schlacke geführt werden. Man schmilzt das käufliche Metall, wenn nöthig wiederholt, mit Schwefelantimon und schliesslich mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter, oder mit Antimonoxyd, wodurch die letzten Reste der leichter oxydirbaren Metalle und des Schwefels in die Schlacke kommen*).

Am hartnäckigsten wird von dem Antimon eine Spur von Arsen zurückgehalten. Wir verdanken Liebig und Wöhler specielle Methoden zur Darstellung eines völlig arsenfreien Regulus. Ueber die Methode von Liebig, bei welcher zugleich Eisen, Kupfer und Schwefel vollständig entfernt werden, ist viel geredet und geschrieben worden, weil sie Mehreren das gewünschte Resultat nicht gab. Bensch hat die Umstände ermittelt, unter denen sie sicher zum Ziele führt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 63, S. 273). Man schmilzt 16 Thle. des unreinen Metalls mit 1 Thl. Schwefelantimon und 2 Thln. trocknem kohlensauren Natron eine Stunde lang im hessischen Tiegel, trennt nach dem Erkalten die Schlacke von dem Regulus, schmilzt diesen hierauf zum zweiten Male mit $1^1/_2$ Thl. kohlensaurem Natron eine Stunde lang, und endlich auf gleiche Weise zum dritten Male mit 1 Thl. kohlensaurem Natron. Unerlässliche Bedingung zum Gelingen ist, dass das angewandte Metall stark eisenhaltig sei, was leicht an der schwarzen Schlacke zu erkennen, welche sich beim Anblasen mit der Löthrohrflamme zeigt und welche ein weiteres Fortbrennen auf der Kohle in einem kalten Luftstrome verhindert. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss man 2 Proc. Schwefeleisen hinzufügen und dann, wie angegeben, schmelzen. Die Verwandtschaft des Schwefeleisens zum Arseneisen, also gleichsam eine Arsenkies-

*) Man nahm bisher an, dass sich das Blei auf trocknem Wege nicht von dem Antimon trennen lasse und dass das Blei aus dem bleihaltigen Schwefelantimon durch Eisen früher reducirt werde als das Antimon. Um daher das Schwefelantimon von dem Blei zu befreien, sollte man es mit etwa 4 Proc. Eisen schmelzen und so erst einen bleihaltigen Regulus abscheiden, hierauf durch mehr Eisen den bleifreien Regulus gewinnen. Wenn sich die Sache wirklich so verhalten hätte, so musste natürlich auch das Schwefelantimon durch Schmelzen mit Antimonmetall bleifrei erhalten werden, was einen herrlichen Weg zur Reinigung des Schwefelantimons der Officinen von Blei abgegeben hätte, welches Metall ich darin in kaum glaublicher Menge angetroffen habe (bis 20 Proc. Schwefelblei!). Als ich für diesen Versuch das Schwefelantimon mit etwas Regulus Antimonii schmolz, der selbst bleihaltig war, wurde derselbe aber im Gegentheil völlig bleifrei, und ein absichtlich mit 10 Proc. Blei zusammengeschmolzener Regulus konnte durch einmaliges Schmelzen mit dem gleichen Gewichte Schwefelantimon fast völlig entbleit werden. Wie das Eisen lässt sich daher auch das Blei aus dem Antimon durch Schmelzen mit Schwefelantimon fortschaffen. Wenn die Entbleiung nicht vollständig erfolgt, so liegt dies nur an der unvollständigen Mischung beim Schmelzen der beiden Körper. Man rührt, wie es Mohr empfohlen, mit dem Kopfe einer irdenen Pfeife um.

bildung, scheint die Ursache der Trennung des Arsens vom Antimon zu sein (Bensch, a. a. O.).

Nach Wöhler's, durch Meyer modificirter Methode (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 66, S. 238), wird käufliches Antimon mit $1^1/_4$ seines Gewichts rohem salpetersauren Natron (Chilesalpeter) und $^1/_2$ Thl. kohlensaurem Natron vermischt, zum schwachen Glühen erhitzt und die Masse mit Wasser ausgelaugt, wodurch arsensaures Natron in Lösung geht. Das zurückbleibende antimonsaure Natron wird, nach dem Auswaschen und Trocknen, mit seinem halben Gewichte gepulverten und gereinigten Weinsteins zusammengeschmolzen und so ein Regulus erhalten, der vor dem Löthrohre nicht den geringsten Arsengeruch erkennen lässt und auch frei ist von Kalium und Natrium. Enthält das käufliche, nach diesem Verfahren von Arsen zu reinigende Antimon, auch Blei, Kupfer, Eisen, so müssen diese natürlich vorher auf oben angegebene Weise, durch Schmelzen mit Schwefelantimon u. s. w., fortgeschafft werden.

Artus hat vorgeschlagen, das aus dem Algarothpulver dargestellte Antimonoxyd (siehe dies) zur Bereitung des reinen Antimonmetalles zu benutzen, ein Vorschlag, der gewiss sehr beachtet und mehr als bis jetzt geschehen, geprüft zu werden verdient. Artus schmilzt 10 Thle. Oxyd, 8 Thle. trocknes kohlensaures Natron und 2 Thle. Kohle 15 bis 20 Minuten lang und erhält 61 Antimon. — Nach Wittstein (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 60, S. 216) mischt man das Oxyd, zur Reduction, mit $^1/_8$ des Gewichts Kohlenpulver, drückt das Gemenge fest in einen Tiegel, bedeckt es mit einer zwei Zoll starken Lage Kochsalz und erhitzt langsam bis zum Glühen, wobei man die zusammensinternde Masse immer wieder zusammendrückt. Findet man beim Durchstechen der Kochsalzdecke das Metall flüssig, so verstopft man sogleich die Oeffnung, glüht noch eine halbe Stunde und lässt dann erkalten. Die Schlacke enthält Metallkörner eingeschlossen, welche durch Auskochen zu erhalten sind. $18^2/_3$ Unzen rohes Schwefelantimon auf Antimonoxyd verarbeitet und dies, wie beschrieben, reducirt, lieferten 11 Unzen (fast 60 Proc.) Regulus. Dass das Algarothpulver zur Darstellung des Antimonoxyds frei sein muss von Chlorblei, versteht sich von selbst.

Vollkommen reines Antimon lässt sich, nach Capitaine, aus Brechweinstein (weinsaurem Antimonoxyd-Kali) darstellen. Man erhitzt denselben bis zur Verkohlung und wirft auf die schwarze Masse in kleinen Antheilen Salpeter zur Verbrennung der überflüssigen Kohle. Ein etwaiger Kaliumgehalt des Regulus lässt sich durch Behandeln mit Wasser beseitigen.

Das Antimon ist ein silberweisses sehr glänzendes Metall und besitzt gewöhnlich eine ausgezeichnete krystallinische Structur. Auf der Oberfläche der Brote des Metalls, welche in den Handel kommen, giebt sich die krystallinische Structur durch farrenkrautähnliche Figuren zu

erkennen (*Regulus Antimonii stellatus*). Es krystallisirt in, dem Würfel sehr nahe kommenden, Rhomboëdern, wie das Arsen und das Tellur, mit denen es isomorph ist (Marx, Mitscherlich; die Endkantenwinkel an dem Hauptrhomboëder, nach G. Rose, 87° 35'). Das specifische Gewicht des Metalls ist 6,715 (Marchand und Scheerer). Es ist hart und sehr spröde, so dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Bei 425° C. schmilzt es, bei starker Rothglühhitze verdampft es, wenn es in offenen Tiegeln geschmolzen wird, die Dämpfe verbrennen zu Oxyd; unter einer geschmolzenen Decke verdampft es nicht oder doch höchst unbedeutend; bei Weissglühhitze lässt es sich in einem Strome Wasserstoffgas destilliren.

Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Antimon an der Luft keine Veränderung. Das bei Gegenwart von Alkalien durch Kohle aus seinen Oxyden reducirte Antimon, z. B. das durch Schmelzen der Spiessglanzasche mit rohem Weinstein, durch Glühen des Brechweinsteins, durch Schmelzen von antimonsaurem Kali mit schwarzem Fluss reducirte Antimon, welches Alkalimetall enthält, läuft an der Luft an, zerfällt auch wohl und entwickelt, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas, indem das Alkalimetall oxydirt wird.

Bei lebhafter Rothglühhitze verbrennt das Antimon zu Antimonoxyd. Erhitzt man das Metall auf der Kohle vor dem Löthrohre bis zum Schmelzen und starken Rothglühen, so giebt es einen starken weissen Rauch von Antimonoxyd, der Beschlag verschwindet beim Daraufblasen. Die geschmolzene Kugel fährt fort zu glühen, auch wenn man nicht mehr darauf bläst, es steigen schwere Dämpfe von Antimonoxyd auf, welche sich theilweise um die Metallkugel zu Krystallen verdichten. Lässt man das geschmolzene glühende Metall auf einen Bogen Papier fallen, welcher mit einem Rande versehen ist, so hüpfen die glühenden Kügelchen umher, indem sie theilweise oxydirt werden. Bläst man auf das glühende Metallkorn einen Strom kalter Luft mit dem Löthrohre, so verbrennt das bleifreie und eisenfreie Metall vollständig unter starkem Rauche von Oxyd. Jede Spur von Blei und Eisen lässt sich so erkennen; das bleihaltige giebt schliesslich einen gelben Beschlag.

Salzsäure wirkt in der Kälte nicht auf das Antimon, beim Erhitzen entsteht Chlorid, wenn das Metall fein gepulvert ist. Verdünnte Schwefelsäure und kalte concentrirte Schwefelsäure äussern ebenfalls keine Wirkung: heisse concentrirte Schwefelsäure giebt schwefelsaures Antimonoxyd, indem schweflige Säure entweicht. Salpetersäure wirkt, je nach der Concentration und Temperatur, mit verschiedener Heftigkeit ein, und je nach der Menge derselben, der Concentration und der Temperatur, entstehen dabei das Oxyd oder ein Gemenge von Oxyd und Antimonsäure. Die entstandenen Oxydationsstufen sind in Salpetersäure unlöslich, es findet sich also von denselben nichts in der, nach dem Verdünnen, abfiltrirten Flüssigkeit (Scheidung des Antimons von vielen anderen Metallen).

Wird fein gepulvertes Antimon, besonders erwärmt, in Chlorgas geschüttet, so entsteht Superchlorid unter Feuererscheinung.

Ein Gemenge von Antimon und Salpeter verpufft im glühenden Tiegel lebhaft, indem antimonsaures Kali sich bildet, welches, bei geringerer Menge von Salpeter, begleitet ist von Antimonoxyd (siehe *Antimonium diaphoreticum*).

Die Prüfung des Antimons auf seine Reinheit ergiebt sich zum Theil schon aus dem Mitgetheilten. Je feinkörniger seine krystallinische Structur ist, desto reiner ist es. Es muss vor dem Löthrohre auf der Kohle leicht zu einem Metallkorn schmelzen (stark eisenhaltiges Antimon schmilzt schwierig oder gar nicht). Jede Spur von vorhandenem Arsen wird bei diesem Schmelzen durch den bekannten charakteristischen Geruch erkannt (für mehrere pharmaceutische Anwendungen muss das Antimon vollkommen arsenfrei sein). Die geschmolzene glühende Metallkugel muss sich in einem durchs Löthrohr hervorgebrachten Luftstrome vollständig verbrennen lassen, und ohne dass zuletzt ein gelber Beschlag entsteht. — Durch Kochen des fein gepulverten Antimons mit Salpetersäure, Zusetzen von Wasser und Filtriren muss eine Flüssigkeit erhalten werden, welche frei ist von Metallsalzen; welche nicht schwarz gefällt wird durch Schwefelwasserstoffgas (Blei, Kupfer); nicht weiss gefällt durch viel concentrirte Schwefelsäure (Blei); nicht blau gefärbt beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit (Kupfer), durch welche etwa vorhandenes Eisen: braun, Blei: weiss gefällt werden. Nach Entfernung des, durch Schwefelwasserstoffgas entstandenen Niederschlags, von Schwefelblei und Schwefelkupfer, und nach dem Erhitzen der Flüssigkeit, darf Blutlaugensalz aus derselben kein Berlinerblau fällen (Eisen; geringe Mengen von Eisen können übersehen werden). — Königswasser muss das Antimon leicht und vollständig auflösen; die Auflösung darf nicht gefällt werden durch Vermischen mit Weingeist (Blei, gefällt als Chlorblei oder schwefelsaures Bleioxyd); aus der verdampften Lösung darf beim Erkalten nicht Chlorblei auskrystallisiren, und mit Wasser so weit verdünnt, als es, ohne Fällung zu bewirken, geschehen kann, darf Chlorbarium darin keinen Niederschlag erzeugen (Schwefel).

Verbindungen des Antimons.

Seinem chemischen Charakter nach gleicht das Antimon am meisten dem Arsen; die Verbindungen desselben sind den entsprechenden Verbindungen des Arsens analog zusammengesetzt und sie sind mit diesen isomorph, so dass, wie schon früher erwähnt, beide Metalle einander vertreten.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Antimon das Antimonsuboxyd: Sb_3O_4, das Antimonoxyd: SbO_3, die Antimonsäure: SbO_5 und die Verbindung: SbO_4, welche, wie die Untersalpetersäure, beim Zusammentreffen mit Basen in SbO_3 und SbO_5 zerfällt, deshalb von den meisten Chemikern für antimonsaures Antimonoxyd genommen wird. Früher führte diese Verbindung den Namen antimonige Säure, wofür zweckmässiger der Name Unterantimonsäure zu setzen wäre, wenn man sie, wie die Untersalpetersäure, als besondere Oxydationsstufe betrachten wollte. Das Antimonoxyd correspondirt mit der arsenigen Säure und es findet zwischen beiden ohngefähr dieselbe Verschiedenheit des chemischen Charakters Statt, wie zwischen Zinnoxyd und Titansäure, das heisst, die arsenige Säure kann die Rolle einer Base spielen und das Antimonoxyd als Säure auftreten, in welchem Falle für dasselbe der Namen antimonige Säure zu gebrauchen ist.

Antimonsuboxyd: Sb_3O_4. — In 100: Antimon 92,4, Sauerstoff 7,6. — Diese Verbindung wird, nach Marchand, bei der Zersetzung einer Brechweinsteinlösung durch eine Grove'sche oder Bunsen'sche Batterie erhalten. Sie scheidet sich am positiven Pole unter lebhafter Gasentwickelung als schwarzes Pulver aus, das unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt und mit Salzsäure übergossen in Chlorid, das sich löst, und Metall, welches ungelöst bleibt, zerfällt. Auch Weinsteinlösung zieht Oxyd aus und lässt Metall zurück (Journal für praktische Chemie, Bd. 34, S. 381).

Antimonoxyd; Formel: SbO_3. — Aequivalent: 153 oder 1913. — In 100: Antimon 84,3, Sauerstoff 15,7.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur vor, das Mineral Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe ist Antimonoxyd. Es ist namentlich in neuerer Zeit in beträchtlicher Menge in der Provinz Constantine in Afrika gefunden worden (siehe unten).

Wird Antimon in einem schräg liegenden, lose bedeckten, Tiegel erhitzt, so verbrennt es bei Rothglühhitze zu Oxyd, welches sich an die Wände des Tiegels in glänzenden Nadeln ansetzt, und von da leicht weggenommen werden kann (*Flores Antimonii*). Dem so erhaltenen Oxyde ist etwas antimonsaures Antimonoxyd beigemengt, da sich das Oxyd beim Erhitzen unter Luftzutritt in diese Verbindung verwandelt.

Die neutralen Salze, welche das Antimonoxyd mit den unorganischen Säuren bildet, so wie das Antimonchlorid, werden durch Wasser zerlegt. Das Wasser wirkt als Base, es deplacirt das Antimonoxyd, es entstehen Säurehydrate, und Antimonoxyd oder sehr basische Salze werden abgeschieden. Auf dies Verhalten der Antimonsalze gründen sich die gebräuchlichen Methoden der Darstellung von Antimonoxyd.

Man behandelt 1 Thl. höchst fein gepulvertes Antimon mit 4 Thln.

Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und 8 Thln. Wasser bei erhöhter Temperatur, selbst bei Siedhitze, so lange noch Einwirkung stattfindet, übergiesst das entstandene salpetersäurehaltige Antimonoxyd mit heissem Wasser und süsst dasselbe mit heissem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas kohlensaures Natron zugesetzt hat, wodurch die Salpetersäure vollständig entfernt wird. Das so bereitete Antimonoxyd ist durch einen Gehalt an metallischem Antimon ausgezeichnet, in Folge dessen es eine grauweisse Farbe besitzt (*Stibium oxydatum griseum*). Der geringe Gehalt dieses Oxyds an Antimonmetall, welcher für die meisten Anwendungen nicht schadet, könnte dadurch beseitigt werden, dass man bei der Bereitung desselben die Salpetersäure in grösserer Menge anwendete, aber es würde dann neben Antimonoxyd auch antimonsaures Antimonoxyd gebildet werden, und man erhielte ein mit diesem gemengtes Oxyd. Die Entstehung der Antimonsäure wird durch einen Ueberschuss von Antimon verhindert (A. Rose). Wenn das zur Bereitung des Oxyds, nach der angegebenen Methode, benutzte Antimon nicht vollkommen rein ist, sondern Eisen, Kupfer, Blei enthält, so entstehen durch Einwirkung der Salpetersäure auf diese Metalle auflösliche Salze, welche durch Wasser vollständig von dem Antimonoxyd getrennt werden. Selbst das Arsen eines arsenhaltigen Antimons geht, zum grössten Theil wenigstens, als arsenige Säure oder Arsensäure in Auflösung.

Das durch Zersetzung des Antimonchlorids, oder einer salzsäurehaltigen Auflösung des Antimonchlorids, durch Wasser erhaltene basische Salz, das Algarothpulver (siehe dieses), hinterlässt sehr reines Antimonoxyd, wenn es, nach sorgfältigem Aussüssen mit Wasser, mit einer verdünnten und heissen Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt wird, welche das Chlor vollständig entfernt. Ein ausgezeichnetes Verfahren zur Darstellung des Oxyds! das auch die neueste Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe aufgenommen hat.

Wie aus dem Algarothpulver, nämlich durch Behandeln mit einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, lässt sich auch aus dem basisch schwefelsauren Antimonoxyd, welches durch Uebergiessen des neutralen Salzes mit Wasser erhalten wird, Antimonoxyd darstellen (siehe schwefelsaures Antimonoxyd). Dieser Weg ist vorzüglich für die Bereitung des Oxyds zur Darstellung grösserer Mengen von Brechweinstein empfohlen worden.

Aus einer kochenden Auflösung von Brechweinstein in 10 Thln. Wasser fällt Ammoniakflüssigkeit Antimonoxyd, das nach kurzem Erhitzen mit der Flüssigkeit, Decanthiren u. s. w. sehr rein zu erhalten ist. Nach Durand soll das so bereitete Oxyd nicht brechenerregend wirken, wie das aus dem Algarothpulver gewonnene, welches, nach ihm, die brechenerregende Wirkung einem Rückhalte an Chlorid verdankt. Bussy bemerkt aber hierzu sehr richtig, dass sich das auf letzterem Wege dargestellte Oxyd ebenfalls völlig frei von Chlorid erhalten lasse.

Die Oxydation des Antimons zu Antimonoxyd kann auch durch

Salpeter auf trocknem Wege bewerkstelligt werden. Man trägt, nach Preuss, ein Gemenge aus 37 Thln. Antimon, 20 Thln. Salpeter und 17 Thln. zweifach schwefelsaurem Kali in einen rothglühenden Tiegel nach und nach ein, schmilzt bis zur Beendigung der Reaction und kocht die Masse mit Wasser aus, welches das Antimonoxyd zurücklässt. Das Schwefelsäurehydrat des zweifach schwefelsauren Kalis wirkt auf den Salpeter, es entsteht schwefelsaures Kali, die Salpetersäure wird frei und oxydirt das Metall zu Oxyd. Dass keine höhere Oxydationsstufe des Antimons entsteht, hängt von dem Verhältnisse des Salpeters zum Antimon und davon ab, dass das Kali des zersetzten Salpeters durch Schwefelsäure neutralisirt wird.

Gemenge aus Antimonoxyd und Schwefelantimon, welche anstatt des reinen Oxydes in manchen Fällen Anwendung erleiden können, sind: das Spiessglanzglas (*Vitrum Antimonii*) und der Spiessglanzsaffran (*Crocus Antimonii*); es wird von denselben unten die Rede sein.

Das Antimonoxyd ist mit der arsenigen Säure isomorph und wie die arsenige Säure ist auch das Antimonoxyd dimorph. Beim Schmelzen des Metalles an der Luft, beim Rösten des Schwefelantimons u. s. w. erhält man prismatische Krystalle von Antimonoxyd, auf denen bisweilen octaëdrische Krystalle sitzen, welche ebenfalls Antimonoxyd sind. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron Antimonchlorid in kleinen Mengen, so löst sich das Oxyd, sowie es ausgeschieden wird, darin auf; scheidet sich aber sogleich wieder aus, und zwar theils in Prismen, theils in Octaëdern (Mitscherlich). Das natürliche Oxyd, Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe, ist ebenfalls entweder in Prismen von 5,6 specif. Gew. krystallisirt, oder in Octaëdern von 5,22 bis 5,33 specif. Gew. In letzterer Form kommt es namentlich in beträchtlicher Menge in der Provinz Constantine in Afrika vor (Liebig's Jahresbericht Bd. 54, S. 762). Die prismatische Form ist bei dem Antimonoxyd die gewöhnliche Form, während bei der arsenigen Säure die Octaëder gewöhnlich vorkommen (S. 469 u. f.). Auf nassem Wege bereitet, stellt das Antimonoxyd gewöhnlich ein mehr oder weniger rein weisses, bisweilen krystallinisches Pulver dar.

Beim Erhitzen wird das Antimonoxyd gelb, schmilzt dann leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur verflüchtigt es sich und kann sublimirt werden. An der Luft erhitzt ändert es sich, durch Aufnahme von Sauerstoff, in antimonsaures Antimonoxyd um. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es leicht zu Metall reducirt. Mit Schwefelantimon lässt es sich, ohne Veränderung zu erleiden, zu einem rothen Glase zusammenschmelzen. Es löst sich ein wenig in Wasser, übt aber keine Reaction auf Lackmus aus.

Salzsäure löst das Antimonoxyd auf; in der Lösung kann das dem Oxyde proportionale Chlorid angenommen werden. Enthält die Lösung nicht viel freie Salzsäure, so scheidet sich beim Verdünnen derselben mit Wasser weisses basisches Chlorid (Algarothpulver) aus. Ein Zusatz von

Weinsäure verhindert die Ausscheidung. — Weinsäure löst das Oxyd leicht auf. — Salpetersäure löst es nicht in beachtenswerther Menge auf.

Wird Antimonoxyd mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, so treibt es aus diesem die Kohlensäure aus; wird aber die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt alkalifreies Oxyd zurück. Beim Schmelzen mit Alkalihydraten löst sich das Oxyd auf und die geschmolzene Masse kann auf Zusatz von Wasser völlig in Lösung gebracht werden. Bei längerem Schmelzen mit Alkalihydraten unter Zutritt der Luft entsteht Antimonsäure (H. Rose. Fremy, Journal für prakt. Chemie, Bd. 34, Seite 291).

Die Prüfung des Antimonoxyds auf einen Gehalt an fremden Metalloxyden ist im Allgemeinen wie die Prüfung des Antimons zu bewerkstelligen. — Eine graue Farbe desselben deutet auf metallisches Antimon. — Es muss leicht schmelzen (durch einen Gehalt an antimonsaurem Antimonoxyd wird es schwer schmelzbar oder unschmelzbar). — Mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt, darf die abfiltrirte Flüssigkeit weder Chlor, noch Schwefelsäure, noch Salpetersäure enthalten. — Von verdünnter Salzsäure oder von Weinsäure muss es vollständig oder bis auf einen geringen Rückstand von Antimonmetall aufgelöst werden (weisser oder gelblicher Rückstand kann Antimonsäure oder Schwefel sein).

Die Auflösung des Antimonoxyds in Salzsäure enthält, wie gesagt, das dem Oxyd proportionale Chlorid. Mit einer solchen Lösung hat man es bei Analysen meistens zu thun, deshalb mag ihr Verhalten gegen Reagentien hier mitgetheilt werden.

Wenn die Lösung nicht viel freie Säure enthält, wird sie, wie schon oben gesagt, durch Wasser gefällt (Algarothpulver).

Mit so viel Wasser verdünnt, als es, ohne Fällung zu bewirken, geschehen kann, erzeugt Kalilauge in der Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst. Die Auflösung wird weder durch Verdünnen mit Wasser noch durch Kochen getrübt. Hat man weniger Kalilauge zugesetzt, als zur Auflösung des Niederschlags erforderlich ist, und erhitzt man die Flüssigkeit, so wird der Niederschlag schwerer krystallinisch, und an den Wänden des Gefässes setzen sich dann oft krystallinische Körner von Oxyd ab (H. Rose).

Kohlensaures Kali bringt in der Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich im Uebermaasse des Fällungsmittels, besonders beim Erwärmen löst. Aus der Lösung scheidet sich aber allmälig Oxyd aus.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon fällen die Lösung weiss, der Niederschlag ist im Uebermaasse unauflöslich.

Blutlaugensalz bringt einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen orange-

farbenes Schwefelantimon, welches sich in dem letzteren Fällungsmittel, besonders beim Erwärmen und wenn es gelb ist, also Supersulfuret enthält, vollständig auflöst. Das so gefällte Schwefelantimon löst sich bei Digestion mit Salzsäure, auch wenn man concentrirte Salzsäure zu der Flüssigkeit giebt, in welcher es sich befindet, und digerirt, vollständig auf (Schwefelarsen bleibt ungelöst).

Metallisches Zink fällt aus der Lösung metallisches Antimon als schwarzes Pulver.

Wird die Lösung mit Goldchlorid vermischt, so scheidet sich beim Erhitzen derselben metallisches Gold aus. In der Kälte entsteht vor der Ausscheidung des Goldes ein weisser Niederschlag von Antimonsäure, wenn nicht sehr viel freie Salzsäure vorhanden ist. — Eine Auflösung von Antimonoxyd in Kalihydrat wird durch Goldchlorid schwarz gefällt (H. Rose).

Wird der Auflösung des Antimonoxyds in Salzsäure Weinsäure zugesetzt, so entsteht, wie früher schon erwähnt, durch Wasser keine Fällung, wenn auch nur wenig freie Salzsäure vorhanden ist, und diese weinsäurehaltige Auflösung verhält sich dann gegen die Reagentien etwas abweichend.

Die Auflösung des Brechweinsteins, des am häufigsten angewandten Antimonpräparats, welcher weinsaures Antimonoxyd-Kali ist, wird von Kali weiss gefällt, der Niederschlag löst sich sehr leicht im Uebermaasse auf; — Ammoniak, kohlensaures Ammon und kohlensaures Natron erzeugen darin sogleich keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheidet sich Antimonoxyd aus, jedoch nicht vollständig; — Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken eine Fällung, die im Uebermaass der Säuren nicht löslich ist; Salzsäure erzeugt ebenfalls einen starken Niederschlag, welcher aber von einem Uebermaasse der Säure sehr leicht gelöst wird; — Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung; — Gallusaufguss (Gerbestofflösung) erzeugt einen voluminösen, gelblich weissen Niederschlag; — Schwefelwasserstoffwasser färbt die verdünnte Lösung roth, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich orangefarbenes Schwefelantimon ab. Der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff kann durch die Gegenwart anderer organischer Substanzen eine andere Farbe erhalten. Setzt man z. B. eiweisshaltige Flüssigkeiten zu einer Brechweinsteinauflösung, so entsteht durch Schwefelwasserstoff eine gelbe Flüssigkeit und auf Zusatz einer Säure ein voluminöser gelber Niederschlag, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt (H. Rose).

Spiessglanzglas. *Vitrum Antimonii.* Dies Präparat ist geschmolzenes Antimonoxyd, welches eine gewisse Menge von Schwefelantimon enthält.

Zur Darstellung desselben wird Spiessglanzasche, welche im Wesentlichen antimonsaures Antimonoxyd gemengt mit Schwefelantimon ist (siehe Spiessglanzasche), für sich, oder unter Zusatz von Schwefelantimon

geschmolzen. Durch Einwirkung der Antimonsäure auf das Schwefelantimon entstehen schweflige Säure und Antimonoxyd:

$$2\,SbS_3 \text{ und } 9\,SbO_5 \text{ geben } 6\,SO_2 \text{ und } 11\,SbO_3;$$

erstere entweicht, letzteres schmilzt mit dem überschüssig vorhandenen oder zugesetzten Schwefelantimon zusammen.

Bei dem richtigen Verhältnisse des Schwefelantimons zum Antimonoxyd ist das Spiessglanzglas durchsichtig und mehr oder weniger dunkelroth; ist es zu reich an Antimonoxyd oder enthält es noch Antimonsäure, so ist es gelblich und undurchsichtig, ist es zu reich an Schwefelantimon, so erscheint es undurchsichtig graphitfarben.

Da die Spiessglanzasche keine bestimmte Menge von Schwefelantimon enthält, so muss man bei der Darstellung des Spiessglanzglases den Process nach der Beschaffenheit der Spiessglanzasche, welche sich durch das Verhalten im Tiegel zu erkennen giebt, leiten. Man giebt die Spiessglanzasche in einen hessischen Tiegel und erhitzt rasch; findet vollkommene Schmelzung statt, so taucht man ein irdenes Pfeifenrohr in die geschmolzene Masse und sieht zu, ob das erstarrte Glas durchsichtig und roth erscheint. Zeigt sich das Glas zu hell, so giebt man fein gepulvertes Schwefelantimon in sehr geringer Menge in den Tiegel, bis die gewünschte Nüance entsteht; zeigt sich das Glas undurchsichtig graphitfarben, wie geschmolzenes Schwefelantimon, so ist zuviel Schwefelantimon vorhanden und man kann nur durch einen Zusatz von Antimonsäure, z. B. von sehr stark gerösteter Spiessglanzasche oder von Antimonoxyd abhelfen. Der letztere Fall wird aber bei Anwendung einer sorgfältig bereiteten Spiessglanzasche nicht leicht eintreten. Sollte die Spiessglanzasche in dem Tiegel gar nicht oder unvollkommen zum Schmelzen kommen, so ist dies ein Zeichen, dass dieselbe gar kein oder viel zu wenig Schwefelantimon enthält, in Folge dessen keine Reduction des unschmelzbaren antimonsauren Antimonoxyds zu schmelzbarem Antimonoxyd erfolgen kann, und man muss dann, durch Hinzufügung von Schwefelantimon, Schmelzung und gehörige Färbung herbeiführen. Der ganze Schmelzprocess muss rasch ausgeführt werden, damit das Glas nicht Gelegenheit hat, viel von der Masse des Tiegels aufzulösen.

H. Rose hat gezeigt, dass die Beschaffenheit des Präparats auch von dem schnelleren oder langsameren Erkalten desselben abhängig ist, dass nämlich geschmolzene Gemenge von Antimonoxyd und Schwefelantimon, welche bei raschem Erstarren ein Glas geben, bei sehr langsamen Erstarren eine grauschwarze krystallinische Masse liefern. (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 88, S. 259.)

Das Spiessglanzglas wurde besonders früher zur Darstellung von Brechweinstein, von Spiessglanzbutter u. s. w. wie Antimonoxyd benutzt, und auch jetzt noch wird es mit Vortheil zur fabrikmässigen Darstellung von Brechweinstein dienen können, wenn man dasselbe aus der, durch Rösten im Flammenofen im Grossen erhaltenen Spiessglanzasche berei-

tet. Seine gute Beschaffenheit giebt sich im Aeusseren zu erkennen. Es muss granatroth durchsichtig sein, und im fein gepulverten Zustande von Weinsäure oder von verdünnter Salzsäure bis auf einen nicht bedeutenden Rückstand von Schwefelantimon aufgelöst werden.

Antimonoxydsalze. Das Antimonoxyd ist eine sehr schwache Base. Aus den Salzen, welche es mit den gewöhnlichen unorganischen Säuren bildet, wird es, wie bereits oben erwähnt, schon durch Wasser deplacirt; sie sind deshalb sehr unvollkommen gekannt. Beständiger sind die Verbindungen desselben mit einigen organischen Säuren. Das Doppelsalz von weinsaurem Kali und weinsaurem Antimonoxyd, welches den Namen Brechweinstein führt, ist ein äusserst geschätztes Arzneimittel.

Die neueste Untersuchung über die Antimonoxydsalze ist von Peligot. (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 64, S. 280.) Es gelang demselben nicht, Salze von der Formel: $SbO_3 + 3$ Säure zu erhalten, so dass, nach ihm, das Antimonoxyd dem Uranoxyd zur Seite steht, nämlich, wie die Basen: RO, neutrale Salze von der Formel: $SbO_3 +$ Säure bildet, welche als $(SbO_2)\,O +$ Säure angesehen werden können. Auch die von Kessler dargestellten Salze sprechen dafür, dass das Antimonoxyd, ohngeachtet es 3 Aeq. Sauerstoff enthält, in den neutralen Salzen nur 1 Aeq. Säure neutralisirt (Pogg. Annal. Bd. 75, S. 410).

Schwefelsaures Antimonoxyd. Durch Behandeln von Algarothpulver mit heissem Schwefelsäurehydrat erhielt Peligot, unter Entweichen von Salzsäure, nadelförmige Krystalle, welche, nachdem sie zur Aufsaugung der anhängenden Säure sehr lange auf gebrannten Pfeifenthonplatten im Vacuo über Schwefelsäure gelegen hatten, der Formel: $SbO_3, 4\,SO_3$ entsprachen. — Durch Behandeln von Antimonoxyd mit rauchendem Vitriolöl resultirten kleine glänzende Krystalle, die sich, nachdem sie 6 Monate auf gebranntem Thon gelegen, nach der Formel: SbO_3, SO_3 zusammengesetzt zeigten. Ein Salz $SbO_3, 3\,SO_3$ konnte nicht dargestellt werden. Behandelt man die beiden vorigen Salze mit heissem Wasser, so entsteht das basische Salz: $2\,SbO_3, SO_3$.

Aus dem basisch schwefelsauren Antimonoxyd lässt sich, wie aus dem Algarothpulver, durch Digestion mit Wasser, welchem kohlensaures Natron zugesetzt ist, Antimonoxyd darstellen. Für diesen Zweck, und namentlich für die Benutzung des Oxyds zum Brechweinstein, stellt man sich das basische Salz auf folgende Weise dar. Man behandelt sehr fein gepulvertes Antimonmetall, in einem eisernen Kessel, bei allmälig gesteigerter Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren, bis dasselbe in ein grauweisses Pulver verwandelt ist. Dieses zerreibt man, übergiesst es mit heissem Wasser und wäscht dann das sich ausscheidende basische Salz erst mit Wasser, hierauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und schliesslich wieder mit Wasser aus. In Porzellan erfolgt die Wirkung der Schwefelsäure auf das Antimon sehr langsam, deshalb ist ein eisernes Gefäss anzuwenden

(Liebig, Frederking). — Hornung hat mit Schwefelantimon, anstatt des Metalls, ebenfalls ein brauchbares Product erhalten. Man übergiesst 15 Thle. sehr fein gepulverten Schwefelantimons mit 16 Thln. englischer Schwefelsäure und lässt das Gemisch 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Anfangs wird es dick, später wieder dünnflüssig, wenn man unter Umrühren die Hitze steigert, zuletzt nimmt es eine ziemlich weisse Farbe an, während sich viel Schwefel geschmolzen ausscheidet und sich viel schweflige Säure entwickelt. Man erhitzt dann die trocken werdende Masse unter Zerreiben so lange, als noch schweflige Säure entweicht und Schwefel verbrennt. Der Rückstand wird dann mit heissem Wasser und kohlensaurem Natron wie angegeben behandelt.

Salpetersaures Antimonoxyd. Durch Auflösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure erhielt Peligot perlmutterglänzende Schuppen des Salzes $2\,SbO_3, NO_5$. Digerirt man fein gepulvertes Antimon mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein basisches Salz, dem durch kohlensaures Alkali die Säure leicht entzogen werden kann. Wird die Salpetersäure im Ueberschusse angewandt, so entsteht gleichzeitig antimonsaures Antimonoxyd (Seite 562).

Gegen die stärkeren Basen, so namentlich gegen die Alkalien, spielt das Antimonoxyd die Rolle einer Säure und kann dann antimonige Säure genannt werden. Schmilzt man Antimonoxyd mit kohlensaurem Kali, so entweicht Kohlensäure und die Masse enthält also antimonigsaures Kali. Uebergiesst man die Masse mit Wasser, so zeigt sich in der Lösung Aetzkali und das zurückbleibende Oxyd ist frei von Kali (Seite 564). Digerirt man frisch gefälltes Algarothpulver mit Kalilauge, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der grösste Theil fällt in wenigen Augenblicken zu einem feinen krystallinischen Pulver zusammen, welches kalihaltiges Antimonoxyd ist. Aus einer kochenden Lösung von Antimonoxyd in Natronlauge scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Antimonoxyd aus, bei längerem Stehen an der Luft Krystalle von antimonsaurem Natron. Glüht man Antimonoxyd längere Zeit mit Alkalihydrat bei Zutritt der Luft, so entsteht Antimonsäure-Salz (S. 564).

Antimonsaures Antimonoxyd: SbO_3, SbO_5, antimonige Säure oder Unterantimonsäure: SbO_4. — In 100: Antimon 80,1, Sauerstoff 19,9.

Diese Verbindung bleibt bei starkem Glühen der Antimonsäure zurück, indem Sauerstoff entweicht. Man erhält sie daher, wenn man gepulvertes Antimon mit Salpetersäure oxydirt, dann den Ueberschuss der Säure abdunstet und den Rückstand glüht. 100 Antimon geben 124,8 der Verbindung. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft und beim Rösten des Schwefelantimons (siehe unten Spiessglanzasche).

Die Verbindung ist weiss, wird beim Erhitzen gelb, schmilzt nicht und lässt sich nicht verflüchtigen. Auf der Kohle vor dem Löthrohre

wird sie nur schwierig reducirt, man erhält kein Metallkorn, indem das reducirte Metall zu Oxyd verbrennt; mit kohlensaurem Natron gelingt die Reduction leicht. Mit Antimon geschmolzen giebt sie Antimonoxyd ($3\,SbO_4$ und Sb geben $4\,SbO_3$), desgleichen beim Schmelzen mit Schwefelantimon, wobei schweflige Säure entweicht (Spiessglanzglas, Seite 565).

Sie wird von Wasser nicht gelöst, röthet aber Lackmuspapier schwach, wenn sie befeuchtet auf dasselbe gelegt wird. Säuren wirken wenig auf dieselbe, selbst heisse Salzsäure löst nur wenig davon auf.

Von der Constitution dieser Verbindung ist schon Seite 561 die Rede gewesen. Sie kann entweder als eine besondere Oxydationsstufe des Antimons oder als antimonsaures Antimonoxyd betrachtet werden. Schmilzt man dieselbe mit kohlensaurem Kali und zieht man die Masse mit Wasser aus, so löst sich der Rückstand in Weinstein und giebt damit Brechweinstein, er ist also Antimonoxyd, und versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Natronlauge, so scheidet sich antimonsaures Natron in Krystallen aus, sie enthält also antimonsaures Kali (Mitscherlich). — Mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, giebt sie eine in Wasser lösliche Masse, aus deren Lösung salpetersaures Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag fällt, welcher in Ammoniakflüssigkeit nicht vollständig löslich ist; nur das gefällte Silberoxyd und das antimonsaure Silberoxyd lösen sich. Uebersättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure und giebt man dann Goldchlorid zu, so scheidet sich nach einiger Zeit reducirtes Gold aus. Wird das Schmelzen mit Kalihydrat bei Zutritt der Luft längere Zeit fortgesetzt, so entsteht eine Masse, welche nur Antimonsäure enthält, deren Lösung mit Silbersalz einen schwarzen oder braunen, in Ammoniakflüssigkeit ganz löslichen Niederschlag giebt (H. Rose). — Kocht man die Verbindung mit Kalilauge, so lässt die Lösung beim Erkalten und Verdünnen Antimonoxyd fallen und dann scheiden Säuren aus derselben Antimonsäure ab (Fremy, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 34, S. 291).

Spiessglanzasche. *Cinis Antimonii.* Die Spiessglanzasche ist antimonsaures Antimonoxyd, welches wechselnde Mengen von Antimonoxyd und Schwefelantimon, und ausserdem die manchfaltigen Verunreinigungen des Schwefelantimons enthält. Sie wird durch Rösten des Schwefelantimons oder des, durch Handscheidung u. s. w. von der Bergart so viel als möglich befreiten Grauspiessglanzerzes bereitet. Im Kleinen wird das Rösten auf einer Platte oder in der Muffel, im Grossen in einem Flammenofen ausgeführt. Man muss, besonders im Anfange, höchst gelinde erhitzen und unausgesetzt umrühren, damit das Pulver des so leicht schmelzbaren Schwefelantimons nicht zusammenballe; später, wenn das Pulver durch Bildung von antimonsaurem Antimonoxyd schwerer schmelzbar geworden, steigert man die Temperatur. Die Röstung ist beendet, wenn Dämpfe von schwefliger Säure nicht mehr in sehr bemerkbarer Menge entweichen und wenn das Pulver erdig und schmutzig grau (aschenfarbig) geworden ist.

Bei dem Erhitzen des Schwefelantimons unter Luftzutritt, bei dem Rösten, entsteht zuerst das demselben proportionale Antimonoxyd, aber dies verwandelt sich, wenigstens zum grossen Theile, durch fernere Absorption von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd. Man erkennt, wie sehr wechselnd die Zusammensetzung der Spiessglanzasche nach ihrer Bereitung sein kann. Je anhaltender und sorgfältiger man röstet, desto weniger werden sich in derselben freies Antimonoxyd und Schwefelantimon finden. Dass sie die Verunreinigungen des Schwefelantimons, natürlich im veränderten Zustande, enthalten muss, wenn sie nicht aus reinem Schwefelantimon erhalten wurde, ist schon oben gesagt. Eisenoxyd, schwefelsaures Bleioxyd u. s. w. werden dann in derselben vorkommen.

Man benutzt die Spiessglanzasche zur Darstellung von Antimonmetall (Seite 556) und zur Bereitung des Spiessglanzglases (Seite 565). Da sie verhältnissmässig nur wenig freies Antimonoxyd enthält, so ist es unzweckmässig, sie als Antimonoxyd zu verwenden.

Ruolz röstet das Schwefelantimon auf der Sohle eines Ofens unter Mitwirkung von Wasserdampf, und erhält so ein weisses Product, welches geeignet ist, bei der Herstellung weisser Oelfarben das Bleiweiss zu ersetzen (Pharm. Centralblatt 1844, S. 31).

Antimonsäure. Formel: SbO_5. Aequivalent: 169 oder 2113. — In 100: Antimon 76,34, Sauerstoff 23,66.

Man stellt sich, nach Berzelius, die Antimonsäure dadurch dar, dass man Antimon in Königswasser löst, die Lösung eindampft, dann mit concentrirter Salpetersäure versetzt, wiederum verdampft und den Rückstand, bei einer Temperatur, welche nicht die Glühhitze erreichen darf, so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. — Auch durch Behandeln von fein gepulvertem Antimon mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure allein, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf angegebene Weise, kann sie erhalten werden. — Das Hydrat, gelinde erhitzt, hinterlässt ebenfalls die reine Säure.

Das Antimonsäurehydrat fällt nieder beim Vermischen des Superchlorids (siehe dies) mit Wasser ($SbCl_5$ und $5\,HO$ geben SbO_5 und $5\,HCl$), es scheidet sich ferner aus, wenn man eine Auflösung von antimonsaurem Kali mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. versetzt (*Materia perlata*).

Das Antimonsäurehydrat ist ein sehr zartes weisses Pulver, ein wenig in Wasser löslich und Lackmuspapier röthend. Concentrirte Salzsäure löst dasselbe (zu $SbCl_5$) indess schwierig, leichter beim Erhitzen. Salpetersäure löst es nicht auf. Die Lösung, allmälig mit Wasser vermischt, lässt wieder Hydrat fallen, bleibt aber klar, wenn man sie auf einmal mit vielem Wasser verdünnt (L. Gmelin). Aetzkali und kohlensaures Kali lösen das Hydrat in geringer Menge, damit antimonsaures Kali bildend. Ammoniakflüssigkeit wirkt nicht lösend.

Die wasserfreie Antimonsäure ist blassgelb und röthet ebenfalls

feuchtes Lackmuspapier. Sie giebt in der Glühhitze Sauerstoff aus und hinterlässt antimonsaures Antimonoxyd (S. 568), deshalb muss bei der Darstellung eine zu bedeutende Temperaturerhöhung vermieden werden. Von Salzsäure wird sie beim Erhitzen fast ebenso gut wie das Hydrat gelöst. Concentrirte Kalilauge löst sie in geringer Menge auf; aus den kohlensauren Alkalien treibt sie, beim Schmelzen damit, die Kohlensäure aus. Mit Antimonmetall oder Schwefelantimon erhitzt, entsteht daraus Antimonoxyd (S. 566).

Berzelius hält die wasserfreie Säure und die Säure im Hydrat für zwei verschiedene Modificationen der Antimonsäure und unterscheidet deshalb eine $_a$Antimonsäure und $_b$Antimonsäure, welche verschiedenartige Salze geben. Nach Fremy ist das aus gummigem antimonsauren Kali durch Salpetersäure gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrome getrocknete Hydrat: $SbO_5, 5HO$; er nennt es Hydrat der Antimonsäure. Das aus Antimonsuperchlorid durch Wasser gefällte Hydrat, was er Hydrat der Metantimonsäure nennt, ist, nach demselben, wahrscheinlich $SbO_5, 4HO$. Als Unterschied der beiden Hydrate giebt er an, dass sich das Hydrat der Metantimonsäure in Ammoniakflüssigkeit nach längerer Zeit völlig löse, dass es in einer sehr grossen Menge kalten Wassers löslich sei und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt werde (Journal für praktische Chemie, Bd. 34. S. 211. Pharm. Centralbl. 1848, S. 822).

Antimonsäure-Salze. — Nur die Antimonsäure-Salze von Kali und Ammon können löslich in Wasser erhalten werden, alle übrigen Antimonsäure-Salze sind unlöslich, und es giebt auch unlösliche oder schwerlösliche Modificationen der Kali- und Ammon-Salze.

Man erhält die Antimonsäure-Salze durch Erhitzen von Antimon mit Salpetersäure-Salzen oder durch Wechselzersetzung aus löslichen Antimonsäure-Salzen und löslichen Salzen anderer Basen.

Es wird unten gezeigt werden, dass sich lösliche Kalisalze von verschiedenem Wassergehalte und verschiedenen Eigenschaften darstellen lassen. Fremy unterscheidet deshalb Antimonsäure und Metantimonsäure-Salze. Die Antimonsäure ist, nach ihm, eine einbasische Säure, welche also neutrale Salze von der Formel: RO, SbO_5, bildet. Die Metantimonsäure ist eine zweibasische Säure, ihre neutralen Salzen entsprechen der Formel: $2RO, SbO_5$, ihre sauren Salze der Formel: $ROHO, SbO_5$. Die letzteren haben also gleiche Zusammensetzung mit den neutralen Antimonsäure-Salzen, nur dass sie 1 Aeq. basisches Wasser enthalten, das heisst 1 Aeq. Wasser, welches erst in höherer Temperatur entweicht. Die Metantimonsäure-Salze verwandeln sich sehr leicht in Antimonsäure-Salze (Journal für praktische Chemie, Bd. 45. S. 211).

Nächst Fremy hat sich vorzüglich Heffter mit der Untersuchung der Antimonsäure-Salze beschäftigt; derselbe ist aber zu einem so auffallenden Verhältnisse zwischen Base und Säure gekommen (13 Aeq.

Base auf 12 Aeq. Säure), dass man sich nicht erwehren kann, die Resultate der Untersuchung mit Misstrauen aufzunehmen (Pogg. Annal. Bd. 86, S. 418. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 241).

Selbst aus den unlöslichen Salzen der Antimonsäure lässt sich durch Behandeln derselben mit einer stärkeren Säure die Antimonsäure als Hydrat abscheiden, wenn sie nur getrocknet oder doch nur mässig stark, nicht bis zum Glühen, erhitzt worden waren. Nach Heffter erfolgt indess die Zersetzung nicht vollständig (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 241). Waren die Salze aber stärker erhitzt, wobei viele derselben, so z. B. das Kupferoxyd-, Kobaltoxydul- und Zinkoxyd-Salz, die bekannte Erscheinung des Erglühens zeigen, so werden sie von Säuren nicht mehr zersetzt. Die gefärbten verlieren bei dem Erhitzen ihre Farbe und werden fast weiss; sie sind dann in eine andere Modification übergegangen (Berzelius).

Die Analyse der Antimonsäure-Salze, früher eine mühsame Arbeit, ist in neuerer Zeit durch H. Rose eine sehr einfache Operation in den Fällen geworden, wo das Metall der Base ein Chlorid bildet, das nicht flüchtig ist. Man hat nämlich dann nur nöthig, das Salz mit Salmiak gemengt zu erhitzen; es entweicht Chlorantimon und das Chlorid des Metalls der Base bleibt zurück. Erhitzt man z. B. antimonsaures Natron mit Salmiak gemengt, so bleibt Chlornatrium zurück. Es versteht sich von selbst, dass das Erhitzen mit Salmiak so oft wiederholt werden muss, bis der Rückstand ein constantes Gewicht zeigt. Aus den antimonsauren Alkalien wird durch Schmelzen mit Cyankalium das Antimon vollständig reducirt. Man erhält das Metall, nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser, fast vollständig zu einer grossen Kugel vereinigt. Zur quantitativen Bestimmung des Antimons in den genannten Salzen ist indess der Weg nicht geeignet, weil sich eine kleine Menge des Metalles beim Schmelzen verflüchtigt (H. Rose; Pogg. Annal. Bd. 73, S. 582; Pharm. Centralbl. 1848. S. 261 und 604).

Antimonsaures Kali und *Antimonium diaphoreticum* (Schweisstreibendes Spiessglanzoxyd). Schmilzt man Antimonoxyd mit Salpeter, so findet nicht eher die Bildung von antimonsaurem Kali statt, als bis durch die Hitze aus einem Theile des Salpeters Kali entstanden ist. Schmilzt man daher das Oxyd mit einem Gemenge von Salpeter und Kalihydrat, so erfolgt die Bildung des Antimonsäure-Salzes sehr leicht. — Wird ein Gemenge aus 1 Thl. gepulvertem metallischen Antimon mit 3 bis 4 Thln. trocknem Salpeter, in kleinen Antheilen, in einen glühenden Tiegel getragen, so findet eine lebhafte Reaction statt und es entsteht ebenfalls antimonsaures Kali, weil, in Folge der Zersetzung der Salpetersäure durch das Antimon, Kali frei wird. Die verpuffte Masse enthält neben antimonsaurem Kali salpetrigsaures Kali und unzersetzten Salpeter. Wurde weniger Salpeter angewandt, als zur Bildung von Antimonsäure erforderlich, und hielt die hohe Temperatur nicht lange genug an, so findet sich in der Masse auch Antimonoxyd. — Schwefelanti-

mon, anstatt des metallischen Antimons angewandt, giebt im Allgemeinen dasselbe Resultat, nur wird natürlich zugleich schwefelsaures Kali gebildet.

Das auf diese Weise entstehende antimonsaure Kali wird zum Theil vom Wasser sogleich gelöst, ein anderer Theil ist anfangs in Wasser unlöslich, wird aber allmälig löslich, noch ein anderer Theil bleibt unlöslich. Es entsteht um so mehr von diesem letzteren Antheile, je weniger hoch die Temperatur gesteigert wurde.

Unter dem Namen *Antimonium diaphoreticum non ablutum* sind nun, und waren früher besonders Präparate officinell, welche, nach den verschiedenen Vorschriften der Pharmacopoeen, durch Verpuffen von Antimon oder Schwefelantimon mit Salpeter in sehr verschiedenen Verhältnissen dargestellt werden, und welche daher eine sehr verschiedenartige Zusammensetzung haben müssen, nämlich antimonsaures Kali, Antimonoxyd, schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, salpetrigsaures Kali in den manchfaltigsten Verhältnissen enthalten können. Nach den ältesten Vorschriften aus 1 Thl. Schwefelantimon und 2, $2^1/_2$ bis 3 Thln. Salpeter bereitet, finden sich in dem *Antimonium diaphoreticum non ablutum* alle die eben genannten Verbindungen, und natürlich auch alle die Verunreinigungen des Schwefelantimons, in dem leicht zu ersehenden veränderten Zustande, so namentlich: Eisenoxyd, Bleioxyd, arsensaures Kali.

Wird das *Antimonium diaphoreticum non ablutum* mit Wasser ausgelaugt, ausgewaschen, so löst dies das salpetersaure, das salpetrigsaure, das schwefelsaure Kali, etwas antimonsaures Kali, auch wohl Antimonoxyd-Kali auf. Diese Auflösung zur Krystallisation verdampft, liefert das *Nitrum antimoniatum*; zur Trockne verdampft das *Nitrum antimoniatum inspissatum.* Der Rückstand von der Behandlung mit Wasser führt den Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum.* Er besteht im Wesentlichen aus antimonsaurem Kali, von welchem ein grosser Theil bei längerer Einwirkung von Wasser in der Kälte, rascher aber beim Kochen mit Wasser in Lösung geht, ein anderer Theil aber ungelöst zurückbleibt. Ausserdem kann der Rückstand, wie sich aus dem vorhin Gesagten ergiebt, auch Antimonoxyd enthalten. Von den Verunreinigungen, welche sich, aus dem Antimon oder Schwefelantimon herrührend, in dem ungewaschenen *Antimonium diaphoreticum* finden können, bleiben auch einige in dem gewaschenen Präparate, namentlich Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, aber das Arsen geht vollständig oder doch fast vollständig, als arsensaures Kali, in die Lauge über.

Die vorletzte, fünfte Ausgabe der preussischen Pharmacopoe liess das *Antimonium diaphoreticum ablutum*, welches sie unter dem Namen *Stibium oxydatum album* aufführte, auf eine eigenthümliche Weise darstellen. Sie schrieb vor, 1 Thl. Antimonmetall mit 2 Thln. Salpeter zu verpuffen, die erhaltene Masse (*Stibium oxydatum album non ablutum*) mit heissem Wasser zu übergiessen, hierauf Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zuzusetzen und dann das Ungelöste sorgfältig auszusüssen. Da durch

die Schwefelsäure aus dem von Wasser gelösten antimonsauren Kali Antimonsäurehydrat gefällt wird, und da diese Säure auch dem ungelösten antimonsauren Kali das Kali wenigstens zum Theil entzieht, so musste das Präparat im Wesentlichen Antimonsäurehydrat sein, gemengt mit mehr oder weniger antimonsaurem Kali.

Was wir Specielles über die Verbindungen des Kalis mit der Antimonsäure kennen, verdanken wir vorzugsweise Fremy. Wird 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter erhitzt (verpufft), so erhält man einen weissen Körper, der zum grössten Theil neutrales, wasserfreies, antimonsaures Kali ist: KaO, SbO_5, das in Wasser unlöslich erscheint. Man kann daher aus der verpufften Masse das darin vorhandene salpetrigsaure Kali, das lösliche antimonsaure Kali und das freie Kali durch Auslaugen mit etwas lauwarmem Wasser entfernen. Nach Fremy löst sich das unlösliche, wasserfreie Salz in der Wärme in Kalilauge, fällt aber beim Erkalten grösstentheils wieder nieder. Aus der alkalischen Lösung scheiden lösliche Kalisalze Flocken aus.

Wird das wasserfreie, unlöslich scheinende, antimonsaure Kali mit Wasser gekocht, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in ein wasserhaltiges Salz verwandelt und dieselbe Umwandlung und Lösung erfolgt auch bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser. Dampft man die erhaltene Lösung ein, so wird sie syrupdick, es scheidet sich an der Oberfläche eine dünne Haut kleiner Krystallkörner aus und lässt man die Lösung dann erkalten, so gesteht sie zu einer weissen Krystallmasse; dampft man aber weiter ein, so bleibt eine gummiähnliche, durchsichtige, gelbliche Masse. Fremy nennt dies Salz neutrales gummiartiges oder gummöses antimonsaures Kali. Es entspricht, unter der Luftpumpe getrocknet, der Formel: $KaO, SbO_5 + 5 HO$, und dieselbe Formel hat früher auch Rammelsberg für die erwähnten Krystallkörner gefunden.

Das gummiartige Salz entsteht auch beim Schmelzen des wasserfreien Salzes mit Kalihydrat, die geschmolzene Masse löst sich nämlich leicht und sogleich auf und es findet sich in dem löslichen Theile der durch Verpuffen von Antimon und Salpeter erhaltenen Masse. In dieser ist es in um so grösserer Menge enthalten, je länger das Erhitzen nach der Verpuffung fortgesetzt wurde, und hatte man die Temperatur bis zum Schmelzen gesteigert, so bleibt nur wenig unlösliches, wasserfreies Salz bei der Behandlung der Masse mit Wasser zurück. Dass auch ein Zusatz von Kali oder kohlensaurem Kali beim Verpuffen und Schmelzen die Menge desselben vermehrt, versteht sich von selbst (s. auch unten).

Das gummiartige, antimonsaure Kali löst sich leicht, besonders im erwärmten Wasser. Die Lösung wird durch Salmiak gefällt. Natronsalze geben in der concentrirten Lösung einen gelatinösen Niederschlag, der sehr bald körnig wird (metantimonsaures Natron, siehe unten). Der gelatinöse Niederschlag löst sich in Wasser, die Lösung trübt sich aber bald und setzt kleine körnige Krystalle ab. Deshalb werden verdünnte

Lösungen des gummiartigen Salzes durch Natronsalze nicht gefällt, aber allmälig scheiden sich die körnigen Krystalle aus.

Bei 160°C. verliert das gummiartige Salz von den 5 Aeq. Wasser, welche es enthält, 2 Aeq. und es bleibt: $KaO, SbO_5 + 3HO$. Es ist dann in kaltem Wasser ganz unlöslich geworden, erst durch fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser nimmt es die 2 Aeq. Wasser wieder auf und geht in Lösung. Bei Rothglühhitze wird das Salz wasserfrei und in kaltem Wasser ganz unlöslich; siedendes Wasser verwandelt es aber mit der Zeit wieder in lösliches Salz.

Stärkere Säuren, im Ueberschuss zugesetzt, fällen aus der Lösung des gummiartigen Salzes Antimonsäurehydrat (Seite 570); Kohlensäure aber schlägt zweifach antimonsaures Kali von der Formel: $KaO, 2SbO_5 + 6HO$ daraus nieder (Berzelius). Zweifach saures Salz ist auch, nach Fremy, der geringe Rückstand, welcher bleibt, wenn man aus der, durch Verpuffen von Antimon und Salpeter erhaltenen Masse das unlösliche, wasserfreie, neutrale Salz durch Kochen mit Wasser in Lösung bringt. Heffter hält diesen Rückstand sowohl, als jenes durch Kohlensäure gefällte Salz für anderthalbsaures: $2KaO, 3SbO_5 + 10HO$ und da er das gummige Salz für $KaO, HO + 12(KaO, SbO_5 + 7HO)$ nimmt, so meint er, dass das neutrale, wasserfreie Salz beim Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung zerlegt werde: $15(KaO, SbO_5) = 2KaO, 3SbO_5$ und $13KaO, 12SbO_5$.

Wenn man Antimonsäure, oder die vorigen Salze, mit einem grossen Ueberschusse (mindestens dem dreifachen Gewichte) Aetzkali im Silbertiegel längere Zeit erhitzt, so erhält man eine Masse, die in Wasser ganz löslich ist. Bei langsamem Verdampfen dieser alkalischen Lösung erscheinen warzige Krystalle eines zerfliesslichen, durch Wasser zersetzbaren Salzes, welches Kali und Antimonsäure, entsprechend der Formel: $2KaO, SbO_5$, enthält. Fremy nannte es früher zerfliessliches antimonsaures Kali, jetzt nennt er es neutrales metantimonsaures Kali. Dies Salz kann nur bei Gegenwart einer sehr grossen Menge Alkalis bestehen. Kocht man es längere Zeit mit Wasser und dampft man die Lösung ab, so erhält man das gummige Salz und Kali ist frei. Behandelt man das Salz aber mit kaltem Wasser, so entsteht, ebenfalls unter Abscheidung von Kali ein körniges Salz, das der Formel: $KaO, SbO_5 + 7HO$ entspricht, und welches Fremy früher körniges antimonsaures Kali nannte, jetzt aber saures metantimonsaures Kali nennt, indem er die Formel schreibt: $KaO\,HO, SbO_5 + 6HO$. Von den 7 Aeq. Wasser werden nämlich bei 200° C. nur 6 Aeq. ausgetrieben. Heffter giebt dem Salze die Formel: $KaO, HO + 12(KaO, SbO_5 + 7HO)$. Das körnige Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Von dem gummigen Salze, dass nur 2 Aeq. Wasser weniger enthält, unterscheidet es sich dadurch, dass die Lösung desselben durch Salmiak nicht gefällt wird und dass es mit Natronsalzen sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag giebt. Es hält sich in Lösung nicht lange un-

verändert, geht nämlich bald in das gummige Salz oder gar in das unlösliche über.

Das Salz, durch Waschen mit Wasser vollständig von anhängendem Alkali befreit, ist wichtig als Reagens auf Natronsalze. Zur Darstellung desselben für diesen Zweck operirt man, nach Fremy, am besten auf folgende Weise. Man verpufft in einem irdenen Tiegel 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter, wäscht die Masse mit kaltem Wasser aus, kocht dann den Rückstand 2 bis 3 Stunden lang mit Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, um das unlösliche antimonsaure Kali in lösliches gummiges Salz zu verwandeln, filtrirt die Lösung von der geringen Menge ungelöst gebliebenen zweifach sauren Salzes ab und verdampft sie, indem man während des Verdampfens einige Stückchen Aetzkali hinzufügt. Sobald einige Tropfen der Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gestehen, was von Zeit zu Zeit zu versuchen, wird das Abdampfen unterbrochen. Das metantimonsaure Kali setzt sich dann in reichlicher Menge ab, man entfernt die alkalische Flüssigkeit und lässt das Salz auf Platten von verglühtem Porzellan trocknen. Ehe es als Reagens angewandt wird, muss es zur Entfernung des Alkalis wiederholt gewaschen (das heisst wohl in das körnige Salz umgewandelt) werden. Es ist besser das Salz trocken aufzubewahren, da es sich in Lösung, wie angegeben, leicht zersetzt.

Zur qualitativen Unterscheidung von Kali und Natron kann auch die Lösung des gummösen, leichter zu bereitenden Salzes als Reagens dienen *). — Wackenroder benutzt das Salz, welches durch Erhitzen von 5 Thln. *Antimonium diaphoreticum ablutum* mit 2 Thln. kohlensaurem Kali entsteht und welches sich, beim Digeriren, in 50 bis 100 Thln. Wasser löst, mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Ich koche das ausgewaschene *Antimonium diaphoreticum* ohne Weiteres anhaltend mit Wasser und erhalte so eine sehr zweckdienliche Lösung.

Unerlässlich für die Prüfung auf Natron mit antimonsaurem Kali ist die vorherige Entfernung aller alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde, da diese sämmtlich mit Antimonsäure unlösliche Salze bilden. Zu bemerken ist auch, dass kohlensaures Kali das antimonsaure Natron auflöst.

Antimonsaures Ammon. Sowohl Antimonsäurehydrat als Metantimonsäurehydrat lösen sich beim Erwärmen in Ammoniakflüssigkeit; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten unlösliches antimonsaures Ammon als weisser, pulveriger Körper aus, entsprechend der Formel: $AmO, SbO_5 + 4HO$. Der Niederschlag, welcher durch Salmiak in einer Lösung von antimonsaurem Kali entsteht, soll, nach Berzelius, zweifach saures Salz sein.

*) Fremy giebt an, dass die Lösung dieses Salzes bisweilen unlösliches antimonsaures Kali enthalte, und dass sie dann durch verschiedene Salze, auch durch Kalisalze schwach flockig gefällt werde.

Wird Metantimonsäurehydrat — durch Zersetzung von Antimonsuperchlorid mit Wasser erhalten — mehrere Wochen, mit kalter Ammoniakflüssigkeit übergossen, stehen gelassen, so löst es sich allmälig zu einem Salze, welches dem metantimonsauren Kali, $2\,KO, SbO_5$, entspricht, nämlich 2 Aeq. Ammon auf 1 Aeq. Säure enthält, das aber nicht isolirt werden konnte. Giebt man zu der wässerigen Lösung dieses Salzes einige Tropfen Alkohol, so scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, welches 1. Aeq Base auf 1 Aeq. Säure enthält, nämlich nach der Formel: $AmO, SbO_5 + 6\,HO$, wahrscheinlich $AmO\,HO, SbO_5 + 5\,HO$, zusammengesetzt ist (saures metantimonsaures Ammon). Das Salz enthält 1 Aeq. Wasser weniger als das entsprechende Kalisalz; es fällt die Natronsalze eben so leicht als das Kalisalz. Durch geringe Temperaturerhöhung wird es unter Verlust von Wasser zu unlöslichem antimonsauren Ammon. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich in verschlossenen Gefässen in unlösliches Salz, die Krystalle werden feucht, mehlartig. Beim Sieden mit Wasser wird es natürlich ebenfalls sogleich unlöslich, ohne dass es Ammoniak verliert (Fremy, Journal für prakt. Chemie. Bd. 45, S. 215).

Antimonsaures Natron. Der voluminöse Niederschlag, welcher durch eine Lösung von gummigem antimonsauren Kali in der Lösung des Natronsalzes hervorgebracht wird, ist wahrscheinlich das entsprechende antimonsaure Natron. Es löst sich in vielem Wasser und verwandelt sich sehr bald in einen körnigen, ganz unlöslichen Niederschlag, der sogleich erhalten wird, wenn man metantimonsaures Kali anstatt des gummigen anwendet. Dieser ist metantimonsaures Natron. Bei gehöriger Verdünnung lässt sich das Salz in bestimmbaren Krystallen erhalten. Es ist nach der Formel: $NaO, SbO_5 + 7\,HO$ zusammengesetzt, wahrscheinlich, $NaO\,HO, SbO_5 + 6\,HO$ (saures Salz), entspricht also dem Kalisalze. Kochendes Wasser löst $^1/_{350}$ seines Gewichtes von dem Salze. Bei 200° C. giebt es 6 Aeq. Wasser ab (siehe oben das Kalisalz). Nach Heffter ist das Salz: $NaO, HO + 12\,(NaO, SbO_5 + 7\,HO)$; es entwickelt nach demselben, wenn es geglüht worden, mit Säure Kohlensäure und nach dem Glühen mit Wasser behandelt, ist es NaO, SbO_5 (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 242).

Die Antimonsäure-Salze der alkalischen Erden, der Erden und Erzmetalloxyde sind, wie schon oben S. 571 hervorgehoben, sämmtlich unlöslich und deshalb durch Wechselzersetzung zu erhalten. Die Beschaffenheit und Zusammensetzung derselben muss natürlich von der Natur des angewandten antimonsauren Kalis abhängen. Heffter hat eine Reihe von Salzen untersucht, welche mittelst des antimonsauren Natrons (des metantimonsauren, nach Fremy) erhalten werden und er hat in allen dasselbe auffallende Verhältniss von Base und Säure gefunden (S. 571).

Das interessanteste von allen diesen Salzen ist das metantimonsaure Bleioxyd. Das Salz wird durch Wechselzersetzung wasserhal-

tig, als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, welcher beim Erhitzen unter Wasserverlust eine gelbe Farbe annimmt. Es ist bekannt, dass *Antimonium diaphoreticum ablutum* (unlösliches antimonsaures Kali, S. 573) mit Bleifluss geschmolzen eine gelbe Schmelzfarbe für Porzellan giebt und dass man die durch Glühen von *Antimonium diaphoreticum ablutum* mit Mennige erhaltene gelbe Masse zur Darstellung einer gelben Schmelzfarbe auf Fayence anwendet (Bd. II. 2. S. 629, auch S. 622). Wahrscheinlich ist hier antimonsaures Bleioxyd das Färbende, wenigstens hat Brunner gezeigt, dass das sogenannte Neapelgelb aus antimonsaurem Bleioxyd besteht. Zur Darstellung dieser Farbe, welche in der Oelmalerei Anwendung findet, macht man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln. salpetersaurem Bleioxyd und 4 Thln. Kochsalz (sämmtlich möglichst rein), calcinirt das Gemenge in einem hessischen Tiegel, in gelinder Hitze, 2 Stunden lang, so dass die Masse zuletzt in Fluss geräth. Nach dem Erkalten wird die Masse zerstossen und das Kochsalz ausgelaugt. Das zurückbleibende Neapelgelb hat je nach der Temperatur einen verschiedenen Farbenton, immer aber eine schön gelbe Farbe, wenn die Hitze nicht zu stark war. Durch Zusammenschmelzen einer Legirung von gleichen Theilen Antimon und Blei mit dem dreifachen Gewichte Salpeter und dem sechsfachen Gewichte Kochsalz wird eine ähnliche, minder schöne Farbe erhalten.

Nach Herrmann findet sich basisch antimonsaures Bleioxyd, $3PbO, SbO_5 + 4HO$, von schwefelgelber Farbe, als Mineral in den Gruben von Nertschinsk (Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 191).

Verbindungen mit den Halogenen.

Antimonchlorid. Antimonchlorür. Formel: $SbCl_3$. Aequivalent: 235,4 oder 2942,6. — In 100: Antimon 54,8, Chlor 45,2.

Diese, dem Antimonoxyd proportionale Verbindung des Antimons mit Chlor ist so flüchtig, dass sie sich destilliren lässt. Man erhält dieselbe durch Erhitzen von 3 Thln. Quecksilberchlorid und 1 Thl. fein gepulvertem metallischen Antimon, oder von 7 Thln. Quecksilberchlorid und 3 Thln. Schwefelantimon in einer Retorte. Der Hals der Retorte muss weit sein und ziemlich heiss gehalten werden, damit das übergehende Chlorid sich nicht in demselben verdichte und ihn verstopfe. Bei Anwendung von Schwefelantimon besteht der Rückstand aus Schwefelquecksilber, das in verstärkter Hitze zu Zinnober aufsublimirt (*Cinnabaris Antimonii*). — Ein Gemisch aus 1 Thl. schwefelsaurem Antimonoxyd (durch Behandeln von Antimon mit Schwefelsäure dargestellt) und 2 Thln. Kochsalz giebt beim Erhitzen in einer Retorte ebenfalls Antimonchlorid als Destillat, indem schwefelsaures Natron zurückbleibt.

Wird eine Auflösung von Antimonchlorid in salzsäurehaltigem Wasser, wie sie durch Behandeln von Antimon mit Salzsäure und Salpetersäure, durch Behandeln von Antimonoxyd oder Schwefelantimon mit

Salzsäure u. s. w. resultirt (siehe *Liquor Stibii muriatici*) der Destillation unterworfen, so gehen zuerst, bei niederer Temperatur, Salzsäure und Wasser über, und hierauf folgt Antimonchlorid. Man wechselt bei der Destillation die Vorlage, sobald das Uebergehende in der Kälte erstarrt.

Anstatt die Salzsäure und das Wasser in der Retorte abzudampfen, kann man dieselben, schneller und einfacher, wenigstens zum grössten Theil, durch Verdampfen in einer Porzellanschale entfernen und die so verdampfte Flüssigkeit dann in die Retorte geben. Bei einem Bleigehalte der Lösung, und solcher findet sich fast stets, ist das Eindampfen in der Schale unerlässlich, da das sich ausscheidende Chlorblei, in der Retorte ein äusserst starkes Stossen und ein Ueberspritzen verursacht. Man decanthirt dann die Flüssigkeit vorsichtig von dem Chlorblei in die Retorte. Vielleicht wäre es gut, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure einzudampfen, und der vom schwefelsauren Bleioxyd in die Retorte abgegossenen Flüssigkeit etwas Kochsalz zuzusetzen. Bei dem Eindampfen scheidet sich auch in einer gewissen Periode, nämlich wenn die freie Salzsäure entwichen ist, das vorhandene Arsen als Schwefelarsen aus und man erhält dann bei der Destillation ein völlig arsenfreies Präparat (Laroque, Pharm. Centralbl. 1849, S. 654).

Giebt man Antimonoxyd, oder Antimonoxyd enthaltende Präparate von der Art, wie *Vitrum Antimonii* oder *Crocus Antimonii*, mit Kochsalz und Schwefelsäure in eine Retorte, so wird durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz zuerst Salzsäure frei und indem diese auf das Antimonoxyd wirkt, entsteht Antimonchlorid. Destillirt man nun, so gehen zuerst die etwa überschüssig vorhandene Salzsäure und Wasser über und später folgt das Antimonchlorid. Auf diese Weise wurde vorzüglich früher sehr allgemein das Präparat dargestellt. Man destillirte 2 Thle. *Crocus Antimonii*, 6 Thle. trocknes Kochsalz, 4 Thle. Schwefelsäure und 2 Thle. Wasser, oder 6 Thle. Kochsalz, 5 Thle. Antimonoxyd, 7 Thle. Schwefelsäure, $3^1/_2$ Thle. Wasser oder 2 Thle. *Crocus Antimonii*, 2 Thle. Kochsalz, 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure, und wechselte die Vorlage, sobald das Uebergehende in der Kälte erstarrte.

Das Antimonchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse (Spiessglanzbutter, *Butyrum Antimonii*). Es schmilzt bei 72°C. zu einer öligen Flüssigkeit, siedet bei 230°C. (Capitaine) und bildet ein farbloses Gas von 8,1 specifischem Gewichte. Es wirkt höchst ätzend. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und wird flüssig. Durch Zusatz von mehr Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich basisches Salz, Algarothpulver (siehe dies) aus, und die Flüssigkeit enthält Salzsäure neben etwas unzersetztem Antimonchlorid (oder salzsaurem Antimonchlorid). Weinsäure verhindert die Fällung durch Wasser, und Salzsäure löst den durch Wasser entstandenen Niederschlag wieder auf. In Weingeist ist das Chlorid ohne Zersetzung auflöslich. Es absorbirt begierig Ammoniakgas und wird durch Chlorgas in Superchlorid umgewandelt (siehe dies).

Mit den Chloriden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bildet das Antimonchlorid auflösliche und krystallisirende Doppelsalze, weshalb sich dasselbe mit concentrirten Lösungen von Chlorammonium, Chlorkalium u. s. w. ohne Trübung mischen lässt. Zur Darstellung derselben kann man die salzsaure Auflösung des Chlorids benutzen, den *Liquor Stibii muriatici.*

Ammonium-Antimonchlorid. Die Verbindung: $3\,AmCl, SbCl_3 + 3\,HO$, krystallisirt in rechtwinkeligen Prismen, die Verbindung: $2\,AmCl, SbCl_3 + 2\,HO$, welche später, aus der Mutterlauge, auskrystallisirt, tritt in Würfeln oder Pyramidenwürfeln auf. Beide Salze sind farblos, werden an feuchter Luft gelb und trübe und durch viel Wasser zersetzt (Poggiale, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56 S. 243).

Kalium-Antimonchlorid. Das Salz: $3\,KaCl + SbCl_3$ ist zerfliesslich, blätterig krystallisirt; das Salz: $2\,KaCl, SbCl_3$ krystallisirt in Würfeln (Jacquelain, Poggiale a. a. O.).

Natrium-Antimonchlorid krystallisirt in Blättern, welche der Formel $3\,NaCl, SbCl_3$ entsprechen.

Barium-Antimonchlorid, das nur aus sehr concentrirten Lösungen erhalten werden kann, bildet sternförmig gruppirte Nadeln und ist nach der Formel: $2\,BaCl, SbCl_3 + 5\,HO$ zusammengesetzt (Poggiale).

Liquor Stibii muriatici, *Liquor Stibii chlorati.* (Flüssige Spiessglanzbutter, *Butyrum Antimonii* (*liquidum*), *Cauterium antimoniale.*) Mit diesem Namen belegt man eine concentrirte Auflösung von Antimonchlorid in salzsäurehaltigem Wasser (von salzsaurem Antimonchlorid oder Wasserstoff-Antimonchlorid?), welche von bestimmtem Gehalte, als Aetzmittel, in den Officinen aufbewahrt wird, von unbestimmtem Gehalte in der Technik und zur Darstellung von Antimonpräparaten Anwendung erleidet.

Man stellte das Präparat früher dadurch dar, dass man die, bei Antimonoxyd erwähnten Gemische von Antimonoxyd und Schwefelantimon (*Vitrum Antimonii* oder *Crocus Antimonii*), mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirte, ohne die Vorlage zu wechseln. In der zuerst übergehenden wässerigen Salzsäure löst sich dann das später übergehende Antimonchlorid auf.

Jetzt wird das Präparat gewöhnlich auf die Weise bereitet, dass man Antimonoxyd oder *Vitrum Antimonii* u. s. w. in concentrirter Salzsäure auflöst, oder, was am vortheilhaftesten ist, dass man fein gepulvertes Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt, und die erhaltene Auflösung, wenn sie eine bestimmte Concentration haben soll, bis zu einem bestimmten specifischen Gewichte eindampft, auch wohl dieselbe, um sie reiner zu erhalten, der Destillation unterwirft. Die neueste (sechste) Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe lässt 1 Pfd. gepulvertes Schwefelantimon in einem Kolben mit 4 Pfd. roher Salzsäure

digeriren, so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht, die erkaltete Lösung filtriren und auf 1 Pfd. eindampfen, dann von einem Gemenge aus 9 Unzen reiner Salzsäure von 1,12 specif. Gew. und $1^1/_2$ Pfd. Wasser so viel zugegeben, dass das specif. Gew. des Liquors nach dem Filtriren 1,345 bis 1,350 ist.

Wenn das Antimonchlorid und der *Liquor Stibii muriatici* vollkommen rein, das heisst, von anderen Metallchloriden vollkommen frei sein sollen, so müssen dieselben natürlich aus vollkommen reinen Materialien bereitet werden. Die meisten der, zur Darstellung des einen und anderen Präparats mitgetheilten Vorschriften liefern dasselbe nicht vollkommen rein und man hat bei der Beurtheilung immer im Auge zu behalten, zu welchem Zwecke das Präparat verwandt werden soll, ob die Verunreinigungen für die Anwendung nachtheilig sind. Welche Verunreinigungen stattfinden können und stattfinden, ergiebt sich leicht aus der Beschaffenheit der zur Darstellung benutzten Materialien. Wenn z. B. der *Liquor Stibii muriatici* durch Behandlung von Schwefelantimon mit roher Salzsäure und durch Eindampfen bereitet ist, so können in demselben, herrührend aus dem Schwefelantimon und der Salzsäure, vorkommen: Chloreisen, Chlorblei, Chlorarsen und Schwefelsäure. Wurde die Behandlung des Schwefelantimons mit Salzsäure nicht bis zur vollständigen Zersetzung fortgesetzt, so bleibt das Schwefelarsen im Rückstande (Liebig), und lässt man die entstandene Auflösung längere Zeit stehen, so krystallisirt der grösste Theil des etwa aufgelösten Chlorbleis in langen, nadelförmigen Krystallen aus. In den durch Destillation bereiteten Präparaten können sich natürlich nur flüchtige Chlormetalle, neben dem Antimonchlorid, finden, namentlich Eisenchlorid und Arsensuperchlorür (siehe indess Laroque oben S. 579), aber es kann dann keine Spur von Chlorblei vorkommen.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich hinlänglich, dass der in den Officinen vorräthige *Liquor Stibii muriatici* genau nach der Vorschrift der Landespharmacopoe bereitet sein muss, und dass man bei der Prüfung die Verunreinigungen, welche nach der Vorschrift in dem Präparate sich finden werden, zu übersehen hat. Nach der neuesten Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe soll er aus Schwefelantimon bereitet werden, welches frei ist von Arsen, Blei und Kupfer. Er stellt eine dickflüssige, an der Luft rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit dar. Ein Gehalt an Eisenchlorid giebt sich schon durch die gelbe Farbe zu erkennen und durch die blaue Färbung, welche Blutlaugensalz hervorbringt, nachdem man durch Wasser den grössten Theil des Antimonchlorids zersetzt hat. Entsteht durch Vermischen des Präparats mit mehr als dem gleichen Volumen Weingeist eine Trübung oder Fällung, so rührt diese gewöhnlich von Chlorblei her, wie leicht durch weitere Untersuchung des gesammelten Niederschlags bestätigt werden kann.

Der *Liquor Stibii muriatici* wird als Aetzmittel angewandt, zur Bereitung von Algarothpulver und Antimonoxyd (siehe diese) benutzt, und

dient in verdünntem Zustande zum Brüniren der Eisenwaaren, namentlich der Flintenläufe. Werden diese nämlich mit demselben eingerieben, so erhalten sie eine braune, bronzeartige Farbe, welche von Eisenoxyd und Antimon herrührt. Auch zur Beize auf Silber wird derselbe benutzt.

Algarothpulver (*Pulvis Algarothi*, *Mercurius Vitae;* basisches Antimonchlorid, Antimonoxychlorid). Antimonchlorid und *Liquor Stibii muriatici* werden durch Wasser zerlegt, es scheidet sich beim Vermischen derselben mit Wasser ein starker weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Aussüssen das Algarothpulver darstellt. Das nicht krystallinische Algarothpulver enthält Antimonoxyd und Antimonchlorid in wechselnden Verhältnissen oder ist ein Gemisch von Antimonoxyd und Antimonchlorid in wechselnden Verhältnissen. Beim Zusammentreffen des Antimonchlorids mit Wasser entstehen daher Salzsäure und Antimonoxyd ($3HO$ und $SbCl_3$ geben $3HCl$ und SbO_3) und letzteres scheidet sich in Verbindung mit einer veränderlichen Menge von Chlorid ab.

Der grössere oder geringere Gehalt des Präparats an Chlorid ist abhängig von der Menge des Wassers, welche man zur Zersetzung anwandte, bei Bereitung aus dem *Liquor Stibii muriatici* auch von dem grösseren oder geringeren Gehalte desselben an Salzsäure, ferner von der Temperatur, und endlich auch davon, ob man den Niederschlag längere oder kürzere Zeit mit der Flüssigkeit, welche stets etwas Antimonchlorid in der Salzsäure aufgelöst zurückhält, in Berührung lässt. Duflos fand in dem mit kaltem Wasser ausgewaschenen Algarothpulver 90 Proc. Antimonoxyd; andere Chemiker fanden 92 bis 94 Proc. davon, und alle sind einig, dass durch anhaltendes Auswaschen das Chlorid vollständig entfernt werden kann. Man findet, nach dem Auswaschen, auf dem Filter gewöhnlich krystallisirtes Oxyd. Dass sich durch Behandeln mit kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit jede Spur von Chlor entfernen lässt, ist oben S. 562 mitgetheilt. Nach Peligot ist das durch kaltes Wasser abgeschiedene Algarothpulver: $SbCl_3 + 2SbO_3$, oder, wie dieser Chemiker schreibt: $(SbO_2)Cl$, nämlich die Chlorverbindung des Radicals: SbO_2. Bleibt das Algarothpulver einige Zeit in der Flüssigkeit und erwärmt man, oder fällt man es mit heissem Wasser aus sehr saurer Lösung, so wird dasselbe krystallinisch und entspricht dann, nach Johnston, Malaguti, Peligot und Anderen, der Formel: $SbCl_3 + 5SbO_3$ (in 100 Thln.: Antimon 77,3, Chlor 10,6, Sauerstoff 12,1).

Um aus nicht vollkommen reinen Materialien, also möglichst wohlfeil, ein reines Algarothpulver für die Darstellung von reinem Antimonoxyd zu erhalten, müssen einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Man bereite sich den *Liquor Stibii muriatici* durch Behandeln von Schwefelantimon mit Salzsäure, wie es oben angedeutet ist, nämlich so, dass ein Antheil Schwefelantimon unzersetzt bleibt, um zu verhindern, dass Arsen in Auflösung kommt, lasse die Masse einige Tage stehen, damit das Chlorblei möglichst vollständig auskrystallisiren kann, verdünne mit Wasser, so weit es ohne Fällung geschehen kann, filtrire, verdampfe, wenn

nöthig, zur Verjagung der freien Salzsäure, decanthire oder filtrire durch Glas oder Asbest, wenn sich Schwefelarsen ausgeschieden haben sollte (Laroque, S. 579), vermische die Flüssigkeit mit ohngefähr dem sechsfachen Gewichte Wasser und süsse den entstandenen Niederschlag von Algarothpulver sehr anhaltend aus, um jede Spur von Chlorblei und Chloreisen zu entfernen.

Wenn man den auf angegebene Weise erhaltenen *Liquor Stibii muriatici* eindampft, um die Salzsäure zu entfernen, und den Rückstand der Destillation unterwirft, so kann sich, wie schon oben S. 581 erwähnt, in dem Destillate kein Chlorblei finden, und man erhält aus demselben dann das reinste Präparat.

Da Salzsäure das Algarothpulver auflöst, so wird die Ausbeute an Algarothpulver immer um so geringer sein, je mehr freie Salzsäure in dem angewandten *Liquor Stibii muriatici* enthalten ist. Sehr sorgfältig hat man sich auch zu hüten, die Fällung mit Wasser nicht eher auszuführen, als bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist, weil man sonst ein missfarbiges, Schwefelantimon enthaltendes Präparat bekommt.

Das Algarothpulver muss ein blendend weisses Pulver darstellen, beim Digeriren mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, Chlor, aber nicht Schwefelsäure abgeben (basisch schwefelsaures Antimonoxyd) und sich in Salzsäure vollständig auflösen. Diese Auflösung ist wie der *Liquor Stibi muriatici* zu prüfen. Man benutzt das Algarothpulver fast nur noch zur Darstellung von Antimonoxyd und zwar im feuchten Zustande nach eben bewirkter Fällung (siehe Antimonoxyd).

Antimonsuperchlorid: $SbCl_5$. In 100: Antimon 42,1, Chlor 57,9.

Diese, der Antimonsäure proportionale Verbindung des Antimons mit Chlor ist von H. Rose entdeckt worden. Sie entsteht, unter Feuererscheinung, beim Einschütten von fein gepulvertem Antimon in Chlorgas. — Erhitzt man Antimon in einem Strome Chlorgas, so destillirt dieselbe über. — Sie wird ferner erhalten durch Hineinleiten von getrocknetem Chlorgas in geschmolzenes Antimonchlorid bis zur Sättigung (Liebig).

Das Antimonsuperchlorid ist eine an der Luft rauchende, farblose oder gelbliche, flüchtige Flüssigkeit. Es besitzt einen widrigen Geruch und wirkt höchst ätzend. Aus der Luft zieht es allmälig Feuchtigkeit an und bildet eine weisse Krystallmasse; durch Zusatz von vielem Wasser wird es sofort in Salzsäure und Antimonsäurehydrat zerlegt. Es absorbirt, nach Wöhler, ölbildendes Gas in grosser Menge.

Eine Auflösung des Superchlorids in Salzsäure wird erhalten, durch Einleiten von Chlorgas in *Liquor Stibii muriatici* bis zur Sättigung. Diese Lösung dient zweckmässig zur Darstellung von Antimonsäurehydrat, welches sie beim Vermischen mit Wasser, wie das reine Superchlorid, liefert (S. 570).

Mit Cyanwasserstoff und Cyanchlorid bildet das Antimonsuperchlorid

krystallisirte Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden (Klein, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, S. 85).

Lässt man trocknes Schwefelwasserstoffgas zu dem Superchlorid treten, das sich in einer tubulirten Retorte befindet, so entsteht Antimonschwefelchlorid (Antimonsulfosuperchlorid): $SbCl_3S_2$, das dem Phosphorsulfosuperchlorid entspricht (Bd. II. 1, S. 583). Es ist starr, leicht schmelzbar und zerfällt in höherer Temperatur in Antimonchlorid und Chlorschwefel (Cloez, Pharm. Centralbl. 1851, S. 191).

Antimonbromid: $SbBr_3$. — Die Verbindung entsteht unter Feuererscheinung beim Zusammenbringen von Antimon, in kleinen Stücken, mit Brom in einer Retorte. Sie sublimirt beim Erhitzen zu einer farblosen krystallinischen Masse, welche bei 90° C. schmilzt, bei 270° C. siedet (Serullas). Durch Wasser wird sie wie das Chlorid zersetzt.

Antimonjodid: SbJ_3. — Antimon und Jod vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung, ja bei grösseren Mengen unter Explosion. Man giebt deshalb das gepulverte Antimon nach und nach zu dem Jod bis zur Sättigung. Das Präparat ist roth krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen und verdampft dann in rothen Dämpfen, welche ein rothes Sublimat geben oder sich zu einer rothen Flüssigkeit verdichten. Es lässt sich daher durch Destillation von einem etwa vorhandenen Ueberschusse an Antimon befreien. Wasser wirkt auf das Antimonjodid wie auf das Chlorid, es scheidet ein gelbes Oxyjodid ab, das durch anhaltende Behandlung mit Wasser Oxyd hinterlässt.

Eine interessante Verbindung bildet das Antimonjodid mit Schwefelantimon. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von gleichen Theilen Jod und Schwefelantimon in einem Kolben, so sublimiren glänzende rothe Blättchen, welche, nach Henry und Garot, 23,1 Antimon, 8,8 Schwefel, 66,4 Jod enthalten, was zu keiner annehmbaren Formel führt. Die Verbindung riecht stechend widrig, lässt sich in gelinder Wärme sublimiren, ohne zersetzt zu werden, giebt an der Luft erhitzt Jod aus, während Antimon und Schwefel sich oxydiren. Wasser wirkt zersetzend; es löst sich Jodwasserstoffsäure, Antimonoxyd und Schwefel scheiden sich aus.

Antimonfluorid. — Antimonoxyd löst sich in ziemlich concentrirter Flusssäure sehr leicht und unter starker Wärmeentwickelung. Wird diese Lösung bei 70 bis 90° C. langsam verdunstet, so erhält man das Fluorid: $SbFl_3$ in farblosen, durchsichtigen Krystallen, von nicht unbedeutender Grösse, deren Grundform ein Octaëder des rhombischen Systems ist. Bei raschem Eindampfen resultiren Prismen und bei sehr raschem Verdampfen und stetem Ueberschuss an Flusssäure, kleine Schuppen.

Das Antimonfluorid ist sehr zerfliesslich, raucht nicht an der Luft, schmeckt scharf sauer und löst sich in Wasser ohne Trübung. Wird die Lösung ohne Zusatz von Flusssäure verdampft, so scheidet sich bei einer

gewissen Concentration ein weisses Pulver aus, wahrscheinlich ein Oxyfluorid. Die an der Luft zerfliessenden Krystalle erleiden dieselbe Zersetzung und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. Es lässt sich nicht destilliren. — Die Fluoride: $SbFl_4$ und $SbFl_5$, von denen Berzelius redet, konnte Flückinger nicht erhalten (Pogg. Annalen, Bd. 87, S. 245; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 248).

Das Antimonfluorid verbindet sich, wie das Antimonchlorid, mit den elektropositiven Chlormetallen. Diese Verbindungen, welche man nach der von Bonsdorff'schen Ansicht über die Salze, als Fluorsalze (Fluorantimoniite) betrachten kann, sind von Flückinger untersucht (a. a. O.).

Kalium-Antimonfluorid. Wenn man 153 Thle. Antimonoxyd in sehr überschüssiger Flusssäure löst und die Lösung mit 200 Thln. kohlensaurem Kali fast neutralisirt, so erstarrt die Lösung, der Frostkälte ausgesetzt, zu einem Breie von kleinen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren und namentlich wenn ihre Lösung bei 60 bis 70° C. verdunstet, grösser und schöner erhalten werden. Sie sind nach der Formel: $2 KaFl, SbFl_3$ zusammengesetzt. Das Salz löst sich in weniger als 2 Thln. siedenden Wassers und in 9 Thln. kaltem Wasser, ist unlöslich in Alkohol und Aether. Bisweilen wird das Salz in kleinen spitzen Octaëdern erhalten.

Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung von 1 Aeq. Antimonoxyd und 1 Aeq. kohlensaurem Kali in Flusssäure krystallisiren grosse, harte, an der Luft trübe werdende rhombische Octaëder, bei langsamem Erkalten feine seidenglänzende Nadeln, welche $KaFl, SbFl_3$ sind.

Natrium-Antimonfluorid. Durch Auflösen von 1 Aeq. Antimonoxyd und 3 Aeq. kohlensaurem Natron in überschüssiger Flusssäure und Erkalten der heiss gesättigten Lösung schiesst die Verbindung $3 NaFl, SbFl_3$ in kleinen glänzenden Prismen an. Das Salz löst sich in 4 Thln. siedendem und in 14 Thln. kaltem Wasser. Die Lösung schmeckt und reagirt sauer.

Ammonium-Antimonfluorid. Nur das Salz: $2 AmFl, SbFl_3$ konnte erhalten werden. Es ist sehr leicht löslich, fast zerfliesslich. Die wässerige Lösung schmeckt stark sauer und greift das Glas an. Das Salz giebt bei 140° C. noch kein Ammoniak aus; bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas Fluorammonium, bei raschem Erhitzen im Platintiegel lässt es sich vollständig verflüchtigen.

Lithium-Antimonfluorid. Das Salz: $2 LiFl, SbFl_3$ krystallisirt schwierig, in undeutlichen grossen, wasserfreien Prismen, die über 20 Thle. Wasser zur Lösung brauchen.

Kiesel-Antimonfluorid. Kieselflusssäure löst Antimonoxyd, die Lösung liefert beim Eindampfen prismatische Krystalle (Berzelius).

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel gekannt,

das Antimonsulfid: SbS_3, und das Antimonsupersulfid: SbS_5. Sie entsprechen, wie man sieht, dem Antimonoxyde und der Antimonsäure und beide sind Sulfosäuren, besonders das Supersulfid, welches ausgezeichnete Sulfosalze bildet.

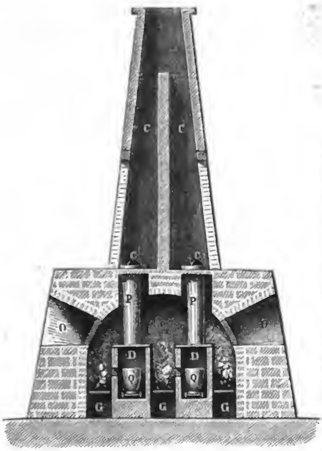
Antimonsulfid, Dreifach Schwefelantimon, Antimonsulfür (Liebig). Antimonsulfuret oder antimoniges Sulfid (Berzelius). Im krystallisirten Zustande: *Antimonium crudum*, *Stibium sulfuratum nigrum*, Schwefelantimon der Officinen. — Formel: SbS_3. Aequivalent 177 oder 2213. — In 100: Antimon 72,9, Schwefel 27,1.

Das wichtigste Antimonerz, das Grauspiessglanzerz, ist dies Schwefelantimon. Es findet sich, meist strahlig krystallinisch, in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, an verschiedenen Orten (siehe Seite 554). Von der begleitenden Bergart, Quarz, Spath u. s. w. kann es, wegen seiner Leichtschmelzbarkeit, durch einen Saigerprocess getrennt werden. Man schüttet das, durch Handscheidung, so viel es sich thun lässt, von der Bergart gesonderte Erz in Töpfe, die sich nach unten zu verengen und deren Boden durchlöchert ist, deckt dieselben zu und stellt sie auf kleinere Töpfe, welche in die Erde gegraben oder in heisse Asche gestellt sind und welche oben eine solche Weite haben, dass die aufgestellten Töpfe etwas in dieselben hineintreten. Man umgiebt hierauf die ganze Reihe der oberen Töpfe zu beiden Seiten mit einer Mauer aus lose über einander gestellten Ziegelsteinen und erhitzt dieselben durch in den Zwischenraum gebrachtes Brennmaterial bis zum Rothglühen. Das Schwefelantimon schmilzt (saigert) von der Bergart ab, fliesst durch die Löcher des Bodens, sammelt sich in den unteren Töpfen und erstarrt in diesen nach beendetem Saigerprocesse. — Man erhitzt auch wohl die Töpfe in einer Art von Flammenofen, oder führt den Saigerprocess in schräg durch einen Ofen gelegten thönernen Röhren aus, wie das Absaigern des Wismuths. — In Frankreich, zu Malbose, wird der Saigerprocess in aufrechtstehenden irdenen Röhren ausgeführt. Die daselbst gebräuchliche Einrichtung ist aus Fig. 71 zu ersehen. Die grossen, im Ofen zwei Reihen bildenden Saigerröhren *P* haben einen durchbrochenen Boden, und jede Oeffnung des Bodens entspricht einer Oeffnung in der Thonplatte, auf welcher die Röhren stehen und welche die vierseitigen Räume *D* bedeckt. Diese Räume enthalten die zum Auffangen des absaigernden Schwefelmetalls dienenden Gefässe *Q*, irdene Töpfe oder Tiegel. Durch im Mauerwerke ausgesparte Oeffnungen können die Verbrennungsgase in diese Räume eintreten, um das abgesaigerte Schwefelmetall flüssig zu erhalten. Das Erz wird von oben in die Saigerröhren eingetragen und diese werden dann mit Thondeckeln bedeckt. Zum Herausschaffen der Saigerrückstände dient eine seitliche Oeffnung in den Röhren über dem Boden. Die Rostfeuerungen *G* liefern die Hitze. Die Flamme umspielt die Saigerröhren und steigt dann in dem Schornsteine *C* auf.

Das auf angegebene Weise gewonnene, in den Handel kommende

Schwefelantimon führt gewöhnlich den Namen *Antimonium crudum*. Es hat meist die Gestalt abgestumpfter Kegel, was von der Gestalt der Töpfe herrührt, in denen es erstarrte. Diese Kegel sind aussen fast schwarz, auf dem Bruche strahlig krystallinisch, metallglänzend, graphitfarben.

Fig. 71.



Durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Antimon und Schwefel, in dem erforderlichen Verhältnisse, erhält man das Schwefelantimon von der Beschaffenheit des aus dem Erze geschmolzenen. Es ist aber ein mehrmaliges Umschmelzen mit Schwefel erforderlich.

Das krystallisirte Schwefelantimon ist sehr weich, färbt daher stark ab und ist so leicht schmelzbar, dass Splitter desselben schon in der Kerzenflamme zum Schmelzen kommen, wodurch es sogleich von dem ähnlichen Braunstein unterschieden werden kann. Das specifische Gewicht ist 4,62. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verwandelt es sich, unter Entweichen von schwefliger Säure, zuerst in Antimonoxyd, dann in antimonsaures Antimonoxyd (siehe Spiessglanzasche). Durch Glühen unter Wasserstoffgas wird es, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, vollkommen entschwefelt, eben so durch Schmelzen mit vielen Metallen, namentlich mit Eisen (S. 554). Concentrirte Salzsäure bildet damit, unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas, das proportionale Chlorid (SbS_3 und $3\,HCl$ geben $SbCl_3$ und $3\,HS$). Salpetersäure wirkt heftig darauf, es entsteht Oxyd und der Schwefel wird theilweise abschieden, theilweise oxydirt zu Schwefelsäure. Mit Antimonoxyd schmilzt es, ohne Zersetzung zu erleiden, zusammen. Mit Antimonsäure geschmolzen, entsteht schweflige Säure, indem die Antimonsäure zu Antimonoxyd desoxydirt wird (siehe Spiessglanzglas). Mit Salpeter verpufft es wie das Metall und es entstehen dieselben Oxydationsproducte (S. 572) neben Schwefelsäure, welche an das Kali tritt. Mit Cyankalium geschmolzen, liefert es Antimonmetall, ein Sulfosalz und Rhodankalium. Die Reduction ist also nicht vollständig (H. Rose). Von der Wirkung der Alkalien auf das Schwefelantimon wird unten, bei Kermes, die Rede sein.

Seinem chemischen Charakter nach ist das Schwefelantimon eine Sulfosäure, ein Sulfid; es verbindet sich mit den Sulfureten zu Sulfantimoniiten. Verbindungen dieser Art kommen häufig in der Natur vor

(S. 554), und sind in den sogenannten Spiessglanzlebern enthalten (siehe diese, auch amorphes Schwefelantimon und Kermes).

Das *Antimonium crudum* giebt das Material für die Darstellung der meisten anderen Antimonpräparate ab, dient namentlich zur Darstellung von Spiessglanzasche, von Antimonchlorid, Antimonoxyd, *Antimonium diaphoreticum*, Kermes, Goldschwefel u. s. w. und zur Gewinnung des Antimonmetalls. — In der Feuerwerkerei wendet man es als Zusatz zu Feuerwerksätzen an, besonders auch, um weisse Flammen zu erzeugen (S. 185). — Es wird ferner für sich als Medicament benutzt, und geht in andere zusammengesetzte Arzneimittel ein. Im höchst fein präparirten (gebeutelten) Zustande wird es als *Stibium sulfuratum nigrum* oder *Antimonium crudum laevigatum s. praeparatum* in den Officinen aufbewahrt. Obgleich das in den Handel kommende Schwefelantimon niemals oder doch fast niemals vollkommen rein ist, sondern, von den das Grauspiessglanzerz begleitenden Erzen, gewöhnlich Eisen, Blei, Kupfer und Arsen enthält, so gestatten doch die meisten Pharmacopoeen die Benutzung desselben als Arzneimittel. Sehr rein sind, nach Wittstein, das englische und ungarische Schwefelantimon, sehr bleihaltig (10 bis 12 Proc.) wurde das Kronacher gefunden (Pharm. Centralbl. 1850, S. 621)*). Wenn man das Schwefelantimon durch Zusammenschmelzen von Antimonmetall und Schwefel darstellt, so muss natürlich das Metall rein sein; aus gewöhnlichem käuflichen Antimon könnte möglicherweise ein Präparat erhalten werden, welches unreiner wäre, als manche Sorten der käuflichen Waare.

Die Prüfung des Schwefelantimons auf fremde Metalle kann auf folgende Weise ausgeführt werden. Man behandelt dasselbe, höchst fein gepulvert, mit concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung. Aus der entstandenen Auflösung scheiden sich beim Erkalten oder nach einiger Zeit Krystalle von Chlorblei aus, wenn der Gehalt an Blei nicht zu unbeträchtlich ist, oder beim Vermischen mit Weingeist fällt Chlorblei nieder. Aus der von der freien Salzsäure und dem Weingeist durch Verdampfen befreiten Auflösung schlägt man durch Wasser den grössten Theil des Antimons als Algarothpulver nieder, wonach dann die abfiltrirte Flüssigkeit, neben etwas Antimonchlorid, das Eisenchlorid und Kupferchlorid enthält, so wie das Arsen als Superchlorür. Blutlaugensalz und Rhodankalium geben in dieser Lösung das Eisen zu erkennen, Ammoniakflüssigkeit fällt daraus Eisenoxyd und Antimonoxyd während das Kupfer in Lösung bleibt. Bei grösseren Mengen dieses Metalls ist die ammoniakalische Lösung bläulich gefärbt. Wird dieselbe durch Salzsäure angesäuert, so zeigt darin Blutlaugensalz das Kupfer durch rothbraune Färbung oder Fällung an.

Die Prüfung des Schwefelantimons auf Blei allein, geschieht am be-

*) Ich habe bei Apothekerrevisionen Schwefelantimon angetroffen, welches bis 20 Proc. Schwefelblei enthielt.

quemsten auf dem von H. Rose aufgefundenem Wege, nämlich durch wiederholtes Erhitzen mit Salmiak. Es bleibt dabei Chlorblei zurück.

Zur Prüfung auf Arsen digerirt man eine nicht zu kleine Menge des gepulverten Schwefelantimons mit Ammoniakflüssigkeit, welche das Schwefelarsen fast vollständig, aber stets auch etwas Schwefelantimon auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit säuert man durch Salzsäure an, wodurch die beiden Schwefelmetalle als orangefarbener Niederschlag abgeschieden werden. Durch Schmelzen mit Chilesalpeter und kohlensaurem Natron, nach dem Verfahren von Meyer (S. 515), kommt man dann zu einer Auflösung von arsensaurem Natron, welche, nachdem die Salpetersäure, salpetrige Säure u. s. w., durch Verdampfen mit Schwefelsäure ausgetrieben sind, in dem Apparate von Marsh geprüft werden kann. — Anstatt das Schwefelantimon erst mit Ammoniakflüssigkeit auszuziehen und dann die entstandene Lösung weiter, wie angegeben, zu behandeln, kann man auch sofort grössere Mengen des Schwefelantimons mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron verpuffen u. s. w. Auch braucht kaum gesagt zu werden, dass zur Abscheidung und Reduction das Arsens die erhaltenen arsenhaltigen Flüssigkeiten ganz allgemein so behandelt werden können, wie es für die Ausmittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen Seite 504 u. f. ausführlich beschrieben worden ist. — Wackenroder empfiehlt, 20 Grm. des Schwefelantimons mit 40 Grm. Salpeter und 20 Grm. kohlensaurem Natron innig zu mengen, das Gemenge zu verpuffen, die Masse wiederholt mit Wasser zu digeriren, die stark alkalische, filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach anzusäuern, sie bis zur Entfernung der salpetrigen Säure zu digeriren, dann die ausgeschiedene Antimonsäure durch ein Filter zu trennen, das Filtrat mit Schwefligsäuregas zu sättigen, hierauf durch Erhitzen den Ueberschuss dieser Säure fortzujagen und schliesslich, nach dem Erkalten, Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit zu leiten, wodurch Schwefelarsen und Schwefelantimon niederfallen. Die auf dem Filter gesammelten Schwefelmetalle sollen dann auf dem Filter selbst mit einer mässig verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon behandelt werden, welche das Schwefelarsen löst, das Schwefelantimon ungelöst lässt. Das aus dem Filtrate durch Verdampfen in einem Schälchen erhaltene Schwefelarsen wird nunmehr mittelst Salpetersäure oxydirt, die Salpetersäure nach Zusatz von etwas Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand in den Apparat von Marsh gebracht.

Lässt man den ammoniakalischen Auszug des Schwefelantimons mehrere Tage an der Luft stehen, so trübt sich derselbe in Folge der Oxydation des Antimons zu Oxyd, und dann fällt Salzsäure aus der filtrirten Flüssigkeit gelbes Schwefelarsen. Immer wird es gut sein, bei dieser Fällung durch Säure etwas Schwefelwasserstoffwasser zuzusetzen. — Liebig giebt an, dass bei dem Behandeln des Schwefelantimons mit Salzsäure das Schwefelarsen zurückbleibe.

Amorphes Antimonsulfid. Wie das Schwefelquecksilber im

krystallisirten Zustande und im amorphen Zustande eine sehr bedeutende Verschiedenheit im Aeusseren zeigt, nämlich krystallisirt: roth (Zinnober), amorph: schwarz ist, so weicht auch die Farbe des amorphen Schwefelantimons sehr von der Farbe des krystallisirten Schwefelantimons ab. Wie im Vorhergehenden angeführt, ist das krystallisirte Schwefelantimon, *Antimonium crudum* der Officinen, schwarzgrau, graphitfarben, metallglänzend; es giebt zerrieben ein grauschwarzes Pulver *). Wird dasselbe in einer dünnen Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt und schnell in kaltes Wasser geworfen, so giebt es, oder so geben wenigstens einzelne Körner der geschmolzenen Masse, fein zerrieben, ein rothbraunes Pulver, indem es in amorphes Schwefelantimon verwandelt worden ist (Fuchs). Das Schwefelquecksilber ist also im amorphen Zustande dunkler als im krystallisirten Zustande; bei dem Schwefelantimon findet das Umgekehrte Statt. Das amorphe Schwefelantimon hat ein geringeres specifisches Gewicht, ist weit härter als das krystallisirte und leitet die Elektricität nicht, während das krystallisirte ein guter Leiter der Elektricität ist (H. Rose, Pharm. Centralbl. 1853, S. 389).

Amorph tritt das Schwefelantimon immer auf, wenn sich Antimon und Schwefel auf nassem Wege verbinden; in einigen Fällen ist das so entstandene Product ein Hydrat, also Antimonsulfidhydrat.

Man erhält das amorphe Schwefelantimon durch Behandeln von Kermes (Antimonkermes) mit einer Auflösung von Weinsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit beiden. Die Säuren entziehen dem Kermes das Antimonoxyd, welches demselben in sehr wechselnden Verhältnissen beigemischt sein kann, und sie zersetzen das unlösliche Sulfantimoniit, welches ebenfalls bisweilen darin vorkommt.

Versetzt man eine Auflösung von Kalium- oder Natriumsulfantimoniit, wie sie durch Kochen von feingepulvertem *Antimonium crudum* mit verdünnter Kalilauge oder durch Digestion von 1 Thl. Schwefelantimon, 1 Thl. kohlensaurem Kali, $1^1/_2$ Thl. Kalkhydrat und 15 Thln. Wasser und Abfiltriren erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ebenfalls amorphes Schwefelantimon (Hydrat) nieder (Liebig. Ueber Einwirkung der Alkalien auf Schwefelantimon siehe Kermes).

Wird eine Auflösung von Brechweinstein oder eine Auflösung von Antimonchlorid in weinsäurehaltigem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so erhält man einen feurig orangefarbenen Niederschlag, welcher Antimonsulfidhydrat ist. Bei Anwendung der letzteren Lösung scheidet sich zuerst ein hellerer chlorantimonhaltiger Niederschlag aus, der sich aber bei fortgesetztem Einleiten des Gases und Erwärmen in reines Schwefelantimon verwandelt (H. Rose).

Das amorphe Schwefelantimon ist ein braunes oder rothbraunes Pulver, dessen Gehalt an Wasser noch unter 100°C. entweicht. Das Hy-

*) Auf einer Glastafel in geringer Menge anhaltend präparirt, wird es zuletzt braun (Bosse).

drat ist dunkel orangefarben und entlässt das Wasser erst bei 200°C. vollständig, indem dann schwarzes krystallinisches Schwefelantimon entsteht. In seinem chemischen Verhalten gleicht es im Allgemeinen dem krystallisirten Schwefelantimon, nur wirken Auflösungsmittel, und die chemischen Agentien überhaupt, wegen der feinen Zertheilung, leichter und schneller darauf ein. Diejenigen Säuren, welche es in concentrirtem Zustande lösen, ändern es, wenn sie verdünnt in höherer Temperatur darauf einwirken, in krystallisirtes Schwefelantimon um (H. Rose a. a. O.)

Kermes (Antimonkermes, Mineralkermes, *Kermes minerale*, *Pulvis Carthusianorum*, *Stibium sulfuratum rubeum*, *Sulfur stibiatum rubeum*). Dieses, in früheren Zeiten als Medicament äusserst geschätzte, jetzt, wenigstens bei uns, fast ausser Gebrauch gekommene Präparat, wurde schon von Glauber 1658 bereitet. Lemery beschrieb die Bereitung desselben deutlicher, und im Jahre 1720 kaufte die französische Regierung das Geheimniss seiner Bereitung von La Ligerie und Simon, einem Carthäuser.

Nach einer von den verschiedenen Methoden dargestellt, welche bis auf die neueste Zeit zur Bereitung des Kermes gegeben worden sind, ist derselbe entweder nur amorphes Dreifach-Schwefelantimon: SbS_3, begleitet gewöhnlich von etwas unlöslichem Sulfantimoniit oder Sulfantimoniat (Dreifach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium) oder enthält derselbe gleichzeitig Antimonoxyd in sehr wechselnden Verhältnissen. Da das Antimonoxyd im hohen Grade brechenerregend wirkt, so muss natürlich die Gegenwart oder Abwesenheit des Antimonoxyds und die Quantität des vorhandenen Antimonoxyds in dem Präparate von grossem Einfluss auf die Wirkung desselben als Arzneimittel sein, und es hat sich daher der Apotheker, bei der Bereitung desselben, streng nach der Vorschrift der Landespharmacopoe zu richten.

Nach der Vorschrift von Simon wird der Kermes auf folgende Weise erhalten. Man kocht fein gepulvertes Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) zwei Stunden lang mit einer Auflösung von 1 Thl. kohlensaurem Kali in 8 Thln. Wasser und filtrirt die Flüssigkeit siedendheiss in ein etwas erwärmtes Gefäss. Beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, welcher nach dem Aussüssen und Trocknen das Präparat darstellt. — Cluzel, welcher den von der *Société de Pharmacie* im Jahre 1806 für die beste Methode der Bereitung des Kermes ausgesetzten Preis gewann, lässt 6 Thle. höchst zart präparirtes (geschlämmtes) Schwefelantimon mit 128 Thln. kohlensaurem Natron, aufgelöst in dem zehnfachen Gewichte Wasser, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden kochen, siedendheiss filtriren und die heisse Flüssigkeit langsam erkalten. Man erhält das Präparat nach dieser Vorschrift von ausgezeichneter Schönheit, nämlich von feurig braunrother Farbe. — Mit dieser Vorschrift stimmt im Allgemeinen die der 6. Auflage der Preussischen Pharmacopoe überein, nach welcher 2 Unzen lävigirtes Schwefelantimon zwei Stunden lang mit einer Auflösung von 2 Pfund (à 12 Unzen) kohlensau-

rein Natron in 20 Pfund Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, gekocht werden, und die entstandene Lösung dann sogleich in ein Gefäss, worin etwas heisses Wasser enthalten, filtrirt wird. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser ausgesüsst und im Dunkeln bei 25°C. getrocknet.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten der Kermes abgeschieden hat, von Neuem mit dem rückständigen Schwefelantimon gekocht, wie es früher gewöhnlich zu geschehen pflegte, so erhält man nach dem Abfiltriren und Erkalten wiederum Kermes, und so kann man mit gleichem Erfolge das Auskochen noch einige Male wiederholen.

Der durch Kochen von gewöhnlichem Schwefelantimon mit Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron auf angegebene Weise gewonnene Kermes ist amorphes Dreifach-Schwefelantimon, gemengt mit Antimonoxydkrystallen und vielleicht mit geringen Mengen eines unlöslichen Sulfantimoniits. Dass das Antimonoxyd nicht in chemischer Verbindung sich darin befindet, zeigt sofort die mikroskopische Untersuchung; man erblickt nämlich unter dem Mikroskope die prismatischen, durchsichtigen, farblosen Krystalle des Antimonoxyds neben den, oft etwas durchscheinenden Kügelchen des amorphen Schwefelantimons (H. Rose). Die Menge des Antimonoxyds ist nicht constant. Der durch einmaliges Auskochen des Schwefelantimons erhaltene Kermes enthält am wenigsten davon, ja kann, nach Rose, unter Umständen, nämlich bei reichlich vorhandenem Alkali, frei davon zu sein; der aus einer zweiten Auskochung niederfallende Kermes ist reicher an Antimonoxyd, der von der dritten Auskochung erhaltene noch reicher, wie es deutlich die Analysen von vier (getrockneten) Kermesproben zeigen, die nach der Cluzel'schen Methode durch vier Auskochungen dargestellt wurden (Sonnenberg).

	1.	2.	3.	4.
Schwefelantimon	92	67	57	33
Antimonoxyd	8	33	43	67
	100	100	100	100

Als Antimonoxyd ist in Rechnung gebracht worden, was Weinsäure aufgelöst hat. Der Rückstand von der Behandlung mit Weinsäure liess unter dem Mikroskope keine Krystalle mehr erkennen; vor der Behandlung mit Weinsäure zeigte sich die Menge derselben in 1 am kleinsten, in 2 grösser u. s. f. Da selbst der durch einmalige Auskochung erhaltene Kermes keinen constanten Gehalt an Antimonoxyd besitzt, so wird man überhaupt nach dieser Methode der Darstellung kein Präparat von vollkommen constanter Wirkung erzielen können.

Ueber die Einwirkung der Alkalien und kohlensauren Alkalien auf Schwefelantimon, durch welche Kermes resultirt, mag das Folgende gesagt sein.

Lässt man Auflösungen von Kali oder Natron auf Dreifach-Schwefelantimon einwirken, so entstehen Alkalimetallsulfuret und Antimonoxyd:

$$3\,KaO \text{ und } SbS_3 \text{ geben } 3\,KaS \text{ und } SbO_3.$$

Das Sulfuret löst überschüssiges Schwefelantimon auf, und auch das Antimonoxyd wird von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen (S. 568).

Behandelt man daher Dreifach-Schwefelantimon, in dem höchst fein zertheilten amorphen Zustande, wie es auf nassem Wege erhalten wird, mit Kalilauge, so findet schon in der Kälte vollkommene Auflösung Statt; die Lauge enthält Kaliumsulfantimoniit, und ferner Antimonoxyd, wahrscheinlich aufgelöst durch das Natron oder Kali (Antimonoxyd-Kali oder Antimonoxyd-Natron).

Da nach der eben beschriebenen Zersetzung auf 3 Aeq. Schwefelkalium 1 Aeq. Antimonoxyd in die Auflösung kommt, so liefert dieselbe, wenn sie mit einer Säure versetzt wird, einen Niederschlag von amorphem Dreifach-Schwefelantimon, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht, denn der Schwefelwasserstoff, welcher in Folge der Zersetzung des Schwefelkaliums gebildet wird, reicht gerade hin, um das vorhandene Antimonoxyd in Dreifach-Schwefelantimon (Antimonsulfid) zu verwandeln:

$$3\,KaS \text{ und } SbO_3 \text{ geben } 3\,KaO \text{ und } SbS_3.$$

Wenn, bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Kalilauge, das Schwefelantimon im Ueberschuss vorhanden und wenn die Kalilauge sehr concentrirt ist, so wird das entstandene Antimonoxyd nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleibt, neben Schwefelantimon, oder verbunden mit einem Antheile Schwefelantimon ungelöst zurück (*Crocus Antimonii*). In der so erhaltenen Auflösung sind dann natürlich Schwefelkalium und Antimonoxyd in einem anderen Verhältnisse vorhanden als in der vorhin erwähnten Auflösung; es kommen nämlich in derselben auf 1 Aeq. Antimonoxyd mehr als 3 Aeq. Schwefelkalium und man muss deshalb, auf Zusatz von Säure, einen Niederschlag von Schwefelantimon unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas erhalten.

Wie in der Kälte, nur noch energischer, wirken natürlich auch in der Siedhitze die Auflösungen von Kali oder Natron auf das Dreifach-Schwefelantimon, aber es findet der Unterschied Statt, dass das gebildete Alkalimetallsulfuret bei der hohen Temperatur weit mehr Schwefelantimon auflöst, als es in der Kälte aufgelöst erhalten kann. Dieser Ueberschuss scheidet sich deshalb beim Erhalten als ein voluminöser Niederschlag aus, welcher ebenfalls einen Kermes darstellt, der aber, nach H. Rose, kein Antimonoxyd, wohl aber etwas Sulfantimoniit enthält, dessen Menge sich durch längeres Auswaschen vermindern lässt.

Auf ganz ähnliche Weise wie die ätzenden Alkalien, wirken auch die kohlensauren Alkalien auf Dreifach-Schwefelantimon in der Siedhitze ein, während in der Kälte keine Einwirkung stattfindet. Wird daher Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder

Natron gekocht, wie es geschieht bei der Darstellung von Kermes nach den Methoden von Simon und Cluzel, so enthält die Auflösung Dreifach-Schwefelantimon, aufgelöst in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, und wenn die Menge des kohlensauren Alkalis hinreichend gross ist, auch alles Antimonoxyd, was sich gebildet hat. Beim Erkalten der Auflösung scheidet sich derjenige Antheil des Schwefelantimons aus, welchen das Schwefelalkalimetall nicht aufgelöst zurückhalten kann, und wenn die Menge des kohlensauren Alkalis nicht hinreicht, um das Antimonoxyd in Auflösung zurückzuhalten, so scheidet sich gleichzeitig auch Antimonoxyd in Krystallen aus. Ein durch Kochen von Dreifach-Schwefelantimon mit Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron erhaltener Kermes kann daher bald nur amorphes Dreifach-Schwefelantimon, bald ein Gemenge von diesem mit Antimonoxyd sein, je nach der Menge des in der Auflösung vorhandenen kohlensauren Alkalis (H. Rose).

Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes abgeschieden hat, enthält Schwefelnatrium, verbunden mit Antimonsulfid (Natrium-Sulfantimoniit) und, nach Rose, Antimonoxyd, aufgelöst von dem kohlensauren Natron. Durch Oxydation eines Antheils Natrium oder Antimon des Schwefelnatriums oder Dreifach-Schwefelantimons, in Folge der Einwirkung der Luft (?) finden sich darin auch gewöhnlich gewisse Mengen von Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium (Antimonsupersulfid-Schwefelnatrium, Natriumsulfantimoniat). Man erhält durch Zusatz einer Säure, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag, welcher sich durch seine Farbe als Sulfidhydrat (Dreifach-Schwefelantimon) oder Persulfidhydrat (Fünffach-Schwefelantimon) zu erkennen giebt.

Die Frage, weshalb der Kermes, welcher durch die zweite oder dritte Auskochung erhalten wird, reicher ist an beigemengten Antimonoxydkrystallen, als der durch die erste Auskochung erhaltene, kann, auf Rose's Angaben gestützt, auf folgende Weise beantwortet werden. Der aus der ersten Abkochung gewonnene Kermes ist frei von Antimonoxyd oder enthält doch nur wenig davon, weil die über demselben stehende Flüssigkeit im Stande ist, das bei der Einwirkung des Alkalis auf das Schwefelantimon entstandene Antimonoxyd vollständig oder doch fast vollständig, selbst in der Kälte, in Auflösung zurückzuhalten. Diese Flüssigkeit stellt daher eine in der Kälte mehr oder weniger gesättigte Auflösung von Antimonoxyd dar. Kocht man dieselbe zum zweiten Male mit Schwefelantimon, so löst sich in derselben, in der Siedhitze, das wiederum entstandene Antimonoxyd auf, aber wenn sie schon vorher so viel Antimonoxyd enthielt, als sie in der Kälte aufgelöst zurückhalten konnte, so muss sich der in der Siedhitze gelöste Antheil beim Erkalten ausscheiden.

Die Ausscheidung des Antimonoxyds erfolgt nicht gleichzeitig mit der Ausscheidung des Schwefelantimons beim Erkalten der Flüssigkeit. Was sich zuerst ausscheidet, ist Dreifach-Schwefelantimon; filtrirt man

von demselben die Flüssigkeit, so lange sie noch warm ist, so erhält man beim Erkalten des Filtrats eine geringe Menge eines helleren Absatzes, welcher äusserst reich ist an Antimonoxydkrystallen, und die von diesem durch Filtration getrennte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit farblose Krystalle von Antimonoxyd ab. Die Krystallisationskraft oder das Krystallisationsbestreben des Antimonoxyds scheint also vorzüglich die Ausscheidung aus der Flüssigkeit zu bewirken. Vielleicht erfolgt auch Bildung von Antimonoxyd aus dem Sulfantimoniit durch den Einfluss der Luft.

Als Antimonoxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht wurde, löste sich davon eine nicht bedeutende Menge auf; aus der filtrirten Auflösung hatten sich nach 24 Stunden dieselben Prismen von Antimonoxyd ausgeschieden, welche man dem Kermes beigemengt findet. Wurde Antimonoxyd mit der Flüssigkeit gekocht, aus welcher sich der Kermes ausgeschieden hatte, so gab die filtrirte Auflösung einen reichlichen, kermesähnlichen, etwas helleren Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope aus einem Gemenge von Antimonoxydkrystallen und sehr kleinen Kügelchen von Schwefelantimon bestand, so dass also die Flüssigkeit ein bedeutendes Auflösungsvermögen für Antimonoxyd, ein weit grösseres als eine Auflösung von kohlensaurem Natron besitzt. Vielleicht ist daher nicht das kohlensaure Natron, sondern das Sulfantimoniit das eigentliche Auflösungsmittel des Antimonxyds (Otto).

Die Hartnäckigkeit, mit welcher das gewöhnliche Schwefelantimon das *Antimonium crudum*, selbst im höchst fein präparirten Zustande, der Einwirkung kochender Auflösungen von kohlensaurem Natron oder Kali widersteht, ist Ursache, dass die Ausbeute an Kermes, bei Befolgung der beschriebenen Methoden zu seiner Darstellung, verhältnissmässig nur sehr gering ausfällt, und da man wegen des immer bleibenden Rückstandes von Schwefelantimon nicht erkennen kann, ob alle, durch Einwirkung des Alkalis auf das Schwefelantimon entstandenen Zersetzungsproducte, so namentlich das entstandene Antimonoxyd, vollständig in Auflösung kommen, so bleibt man immer in Ungewissheit, ob die durch Auskochen erhaltene Lauge Schwefelantimon und Antimonoxyd stets in demselben Verhältnisse enthält, und dies Verhältniss kann und wird für die Zusammensetzung des sich daraus ausscheidenden Kermes von Einfluss sein (Liebig).

Anstatt des gewöhnlichen Schwefelantimons, des *Antimonium crudum*, schreibt Liebig aus diesen Gründen die Anwendung des auf nassem Wege bereiteten amorphen Schwefelantimons (S. 590) zur Darstellung des Kermes vor. Dies löst sich vollständig in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron und es muss daher die entstandene Auflösung, bei sonst gleichem Verfahren, stets eine und dieselbe Zusammensetzung zeigen, nämlich Schwefelnatrium, Dreifach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und kohlensaures Natron stets in demselben Verhältnisse enthalten, wenn man sich genau an die vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse bin-

det. Es soll, nach **Liebig**, auf folgende Weise operirt werden. Man kocht 6 Thle. fein gepulvertes graues Schwefelantimon mit einer Auflösung von 6 Thln. Kalihydrat in 180 Thln. Wasser oder mit 24 Thln. einer Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht und 168 Thln. Wasser, eine Stunde lang, filtrirt hierauf die entstandene Auflösung und fällt aus derselben, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, das amorphe Antimonsulfid (Seite 590). Was bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Kalilauge ungelöst bleibt, ist *Crocus Antimonii* (siehe diesen).

Man vertheilt nun den entstandenen Niederschlag in drei Gefässe, so dass jedes davon ein gleiches Volumen enthält, süsst durch zwei- oder dreimaliges Aufgiessen von kaltem Wasser aus und giebt jede Portion auf ein besonderes Filtrum, auf welchem man sie abtropfen lässt. Man löst alsdann 6 Theile trocknes kohlensaures Natron in 192 Thln. Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefässe zum Sieden und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Niederschlags in diese kochende Flüssigkeit. Sie löst sich darin ohne Rückstand auf. Wenn das Eintragen des Niederschlags bis zur vollständigen Auflösung eine Stunde lang, das Kochen also diese Zeit hindurch gedauert hat, giesst man die ganze Auflösung, ohne sie zu filtriren, wenn sie vollkommen klar ist, in ein passendes Gefäss, worin man sie langsam erkalten lässt. Die Lauge, welche über dem Niederschlage steht, wird von dem Kermes abgegossen, zum zweiten Male zum Kochen gebracht und die zweite Portion des Schwefelantimonniederschlags eingetragen. Man verfährt mit dieser und dann mit der dritten Portion wie vorher beschrieben. Gewöhnlich fällt bei der zweiten Anwendung der nämlichen Lauge der Kermes am schönsten aus. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen an der Luft erhält man im Ganzen 3 Thle. Kermes (Handwörterbuch der Chemie, Bd. I. S. 426). Da auch bei Befolgung dieser Methode, nämlich bei Anwendung von hydratischem Schwefelantimon, aus oben mitgetheiltem Grunde, der von der zweiten und dritten Auflösung erhaltene Kermes reicher an Antimonoxydkrystallen ist, als der von der ersten Auflösung erhaltene, so müssen die drei Ablagerungen von Kermes sorgfältig gemengt werden.

Im Gegensatz zu den im Vorigen betrachteten Methoden zur Darstellung des Kermes, bei denen man Schwefelantimon und kohlensaure Alkalien **auf nassem Wege** auf einander wirken lässt, unterscheidet man die Methoden zur Darstellung des Kermes **auf trocknem Wege**, nach welchen man Schwefelantimon, oder metallisches Antimon und Schwefel, mit kohlensauren Alkalien, gewöhnlich mit trocknem kohlensauren Natron zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse (**Antimonleber**, siehe diese) mit Wasser auskocht und die Auskochung langsam erkalten lässt, wo sich dann das Präparat ausscheidet. Das Auskochen des ungelöst gebliebenen Antheils wird auch hier mehrmals wiederholt, weil man dadurch neue Mengen von Kermes erhält. Das Verhältniss des Schwefelantimons zum kohlensauren Alkali wird ungemein verschie-

den angegeben: 4 Thle., $2^2/_3$ Thle. oder 2 Thle. Schwefelantimon auf 1 Thl. kohlensaures Natron, gleiche Theile von beiden, 1 Thl. Schwefelantimon und 2 Thle. kohlensaures Natron finden sich vorgeschrieben.

Das kohlensaure Alkali wirkt auf trocknem Wege, beim Schmelzen, im Wesentlichen eben so auf das Dreifach-Schwefelantimon, wie es auf nassem Wege einwirkt, es entstehen Antimonoxyd und Schwefelnatrium, und letzteres kann man sich in der geschmolzenen Masse mit einer gewissen Menge Schwefelantimon zu einem Sulfantimoniite vereinigt denken. Die Einwirkung ist auf trocknem Wege aber energischer, die Zersetzung daher vollständig auch bei Anwendung von gewöhnlichem grauen Schwefelantimon. Ist die Menge des Schwefelantimons überwiegend, kommt auf 2 Thle. desselben weniger als 1 Thl. Schwefelnatrium, so ist die geschmolzene Masse in kaltem Wasser unlöslich, oder so giebt sie doch an Wasser nur wenig Lösliches ab; bei einem grösseren Gehalte an Schwefelnatrium wird die Menge des löslichen Antheils vermehrt.

Die wichtigste Verschiedenheit, welche sich bei der Wirkung des kohlensauren Alkalis auf das Dreifach-Schwefelantimon beim Schmelzen, also auf trocknem Wege zeigt, besteht darin, dass ein Antheil Antimon im metallischen Zustande ausgeschieden wird, wenigstens dann, wenn die Menge des angewandten Alkalis nicht zu gering ist. Diese Abscheidung von metallischem Antimon findet Statt in Folge der Bildung von Sulfantimoniat, welches man in dem Wasserauszuge der geschmolzenen Massen antrifft und bei Anwendung von kohlensaurem Natron daraus krystallisirt erhalten kann (Duflos, H. Rose). Ein Antheil des Antimonsulfids (Dreifach-Schwefelantimons) giebt also an einen anderen Theil seinen Schwefel ab, es entsteht Persulfid (Fünffach-Schwefelantimon), welches sich mit dem Alkalimetallsulfuret zu einem Sulfantimoniat verbindet:

$$5\,SbS_3 \text{ geben } 3\,SbS_5 \text{ und } 2\,\dot{S}b.$$

Während also eine auf nassem Wege, durch Behandeln von Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, erhaltene Lauge im Wesentlichen neben Antimonoxyd nur Antimonsulfid-Schwefelnatrium (Sulfantimoniit) enthält, findet sich in der aus der geschmolzenen Masse gewonnenen Lauge Antimonpersulfid-Schwefelnatrium (Sulfantimoniat). Das Bestreben des entstandenen Schwefelnatriums, mit der höchsten Schweflungsstufe des Antimons ein Salz zu bilden (die prädisponirende Verwandtschaft desselben), ist es, welches die erwähnte Zerlegung resp. die Abscheidung von Antimonmetall herbeiführt.

Der auf angegebene Weise, nämlich durch Auskochen einer geschmolzenen Masse von kohlensaurem Natron und Schwefelantimon erhaltene Kermes ist, wie der auf nassem Wege bereitete Kermes, ein Gemenge von amorphem Dreifach-Schwefelantimon und Antimonoxydkrystallen. Das Schwefelnatrium löst nämlich beim Kochen der Masse mit Wasser mehr Schwefelantimon (Sulfid) auf, als es beim Erkalten der Auflösung zurückhalten kann, gleichzeitig wird auch das entstandene An-

timonoxyd, wenigstens theilweise in Auflösung gebracht und beim Erkalten krystallisirt abgeschieden. Der Rückstand von der Behandlung mit Wasser ist antimonoxydhaltiges Schwefelantimon, eine Art *Crocus Antimonii*; die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes abgeschieden hat, enthält, neben Antimonoxyd, Schwefelnatrium mit Antimonsulfid und Antimonpersulfid verbunden.

Wenn man dem zu schmelzenden Gemische aus Dreifach-Schwefelantimon und kohlensaurem Natron noch Schwefel zusetzt, oder, was dasselbe ist, wenn man ein Gemisch aus kohlensaurem Natron, metallischem Antimon und Schwefel, in welchem der Schwefel in grösserer Menge vorkommt, als sie zur Bildung von Antimonsulfid (SbS_3) erforderlich ist, der Schmelzung unterwirft, so wird natürlich die Bildung von Schwefelnatrium nicht sowohl auf Kosten des Schwefels des Schwefelantimons stattfinden, sondern vorzugsweise durch den zugesetzten oder im Ueberschuss vorhandenen Schwefel erfolgen; es wird also eine geringere Menge von Antimonoxyd entstehen, und wenigstens der durch einmaliges Auskochen der Masse erhaltene Kermes ist dann vollkommen frei oder doch fast vollkommen frei von Antimonoxyd, er enthält nur eine wechselnde, nicht bedeutende Menge von Schwefelnatrium, vielleicht als sehr saures, unlösliches Sulfantimoniat, welches aber durch Waschen mit Wasser zersetzt werden soll.

Das Antimonoxyd, welches durch die Einwirkung von kohlensaurem Alkali auf Schwefelantimon, beim Schmelzen derselben mit einander, entsteht, lässt sich natürlich auch durch einen Zusatz von Kohle, welche daraus das Metall reducirt, entfernen. Auch solche, unter Zusatz von Kohle erhaltene Antimonlebern sind zur Darstellung von Kermes empfohlen worden, welcher dann natürlich frei ist von Antimonoxyd.

Wenn man berücksichtigt, dass die Meinungen noch darüber getheilt sind, ob der als Arzneimittel zu verwendende Kermes nur amorphes Dreifach-Schwefelantimon (Antimonsulfid) sein müsse oder ob er daneben Antimonoxyd enthalten müsse, und wenn dies der Fall, wie viel er davon enthalten müsse, wenn man ferner berücksichtigt, dass nicht allein die nach diesen verschiedenen Meinungen gegebenen Vorschriften ein verschiedenes Präparat liefern, sondern dass auch wohl nach keiner der gegebenen Vorschriften stets ein Präparat von ganz gleicher Beschaffenheit erhalten wird, so dürfte es am rathsamsten sein, den oxydhaltigen Kermes so lange aus dem Arzneischatze wegzulassen, bis zur Darstellung desselben eine Vorschrift gegeben worden ist, welche denselben von constantem Gehalte an Oxyd liefert. Zur Darstellung von oxydfreiem Kermes wird man alle die obigen verschiedenen Vorschriften befolgen können, wenn man das danach erhaltene Präparat zuletzt mit einer mässig verdünnten Auflösung von Weinsäure in gelinder Wärme behandelt, welche das in wechselnden Mengen beigemengte Oxyd vollständig entfernt und nur amorphes Schwefelantimon zurücklässt.

Bei der Darstellung von oxydhaltigem Kermes auf bisher übliche

Weise wird die grösste Verschiedenheit in dem Gehalte an Oxyd vorzüglich mit durch das vorgeschriebene wiederholte Auskochen bedingt, wie es die mikroskopische Untersuchung der durch die verschiedenen Auskochungen erhaltenen Präparate auf das Deutlichste zeigt. Da nun durch einmaliges Auskochen, besonders bei der Bereitung auf nassem Wege, nur eine verhältnissmässig geringe Menge des Präparats erhalten wird, wenn man das gewöhnliche Schwefelantimon anwendet, so dürfte es am zweckmässigsten sein, nach Liebig, das gefällte Schwefelantimon zu benutzen (S. 595), dies nämlich in eine kochende Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur Sättigung einzutragen und die entstandene Lösung siedend heiss zu filtriren. Die von dem, beim Erkalten ausgeschiedenen Kermes abfiltrirte Lauge würde aber nicht wieder zur Auflösung neuer Mengen von Schwefelantimon zu verwenden sein.

Da das Antimonoxyd, wie früher Seite 594 gezeigt, sich langsamer, also später ausscheidet, als das Schwefelantimon, so würde auch die Zeit, binnen welcher die Filtration vorzunehmen, bestimmt werden müssen. In Rücksicht darauf, dass der oxydhaltige Kermes nur ein Gemenge von amorphem Schwefelantimon und Antimonoxydkrystallen ist, wie es die mikroskopische Untersuchung darthut, könnte man amorphes Dreifach-Schwefelantimon durch Behandlung des gewöhnlichen Kermes mit Weinsäure erhalten, mit einer bestimmten Menge, etwa 20 bis 25 Proc. Antimonoxyd innig mischen lassen.

Wie die Sachen jetzt stehen, muss der in den Officinen vorräthig gehaltene Kermes genau nach der Vorschrift der Landespharmacopoe angefertigt sein und also die Eigenschaften zeigen, welche sich von derselben ableiten lassen oder welche die Erfahrung kennen gelehrt hat. Er ist gewöhnlich ein mehr oder weniger ins Rothe sich ziehendes braunes Pulver. Beim Erhitzen giebt er etwas Wasser aus, weshalb Einige das Wasser als wesentlichen Bestandtheil desselben aufführen. Wenn das Präparat oxydfrei sein soll, so darf es an Weinsäurelösung kein Antimonoxyd abgeben, was leicht durch Schwefelwasserstoffgas erkannt wird.

Da der oxydfreie Kermes, überhaupt das auf nassem Wege bereitete Schwefelantimon, besonders im feuchten Zustande, durch Einwirkung der Luft oxydirt wird, so muss man denselben sehr rasch trocknen, aber nicht in der Wärme, wodurch die Oxydation befördert werden würde. Da besonders auch lufthaltiges Wasser oxydirend auf denselben einwirkt, so süsst man denselben mit ausgekochtem, luftfreiem, aber wieder erkaltetem reinen Wasser aus.

Concentrirte Salzsäure muss den Kermes vollständig in der Wärme auflösen und die Lösung muss sich wie eine reine Antimonchloridlösung verhalten. — Verdünnte Kalilauge löst ihn beim Erwärmen ebenfalls auf.

Spiessglanzleber; *Hepar Antimonii.* Die gewöhnlichste Vorschrift zur Darstellung dieses, früher als Medicament gebräuchlichen Präparats ist die folgende. Man mengt gleiche Theile Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) und trocknen Salpeter im gepulverten Zustande, giebt

von dem Gemenge ohngefähr einen Löffel voll in einen geräumigen eisernen Mörser, zündet dasselbe durch eine glühende Kohle an, wodurch eine heftige Verbrennung erfolgt, und trägt dann löffelweise, nach und nach, auch den übrigen Theil des Gemenges zur Verpuffung in den Mörser.

Man erkennt, dass im Allgemeinen auf gleiche Weise operirt wird, wie zur Darstellung von *Antimonium diaphoreticum*, dass nur die Menge des Salpeters weit geringer ist, als man sie zur Darstellung dieses Präparats verwendet. Hierdurch wird aber eine wesentliche Verschiedenheit des Präparats bedingt. Während nämlich bei der Bereitung von *Antimonium diaphoreticum*, wegen des in grösserer Menge vorhandenen Salpeters, das Antimon zu Antimonsäure, wenigstens dem grössten Theile nach, und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt werden, wird in unserem vorliegenden Falle, nämlich bei der geringeren Menge von Salpeter, das Antimon nur zu Antimonoxyd oxydirt, oder wird, was im Resultate fast gleich ist, die aus dem einen Theile des Antimons durch Oxydation entstandene Antimonsäure von dem unzersetzten Schwefelantimon in der hohen Temperatur wieder zu Antimonoxyd desoxydirt und entsteht durch Einwirkung des, in Folge der Zersetzung des Salpeters freiwerdenden Kalis auf einen Theil des Schwefelantimons Schwefelantimon-Schwefelkalium. Das *Hepar Antimonii* enthält also hiernach Antimonoxyd, Schwefelantimon-Schwefelkalium, schwefelsaures Kali und auch wohl freies Kali.

Im ausgedehnteren Sinne nennt man Spiessglanzlebern oder Antimonlebern alle die durch Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensauren Alkalien, ohne Zusatz von Kohle oder mit Zusatz von Kohle, Schwefel u. s. w. erhaltenen Massen, aus denen man beim Auskochen mit Wasser Kermes erhält und welche oben bei Kermes S. 596 besprochen worden sind, oder welche man zur Darstellung von Goldschwefel benutzt, wie später angegeben werden wird. Sie enthalten im Wesentlichen Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall (Sulfantimoniit und Sulfantimoniat) und, je nach ihrer Darstellung, wechselnde Mengen von Antimonoxyd oder Alkalimetallsupersulfuret.

Spiessglanzsafran. (*Crocus Antimonii. Stibium oxydatum fuscum.*) Wenn man das *Hepar Antimonii*, dessen Bereitung im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, mit Wasser auslaugt, so löst dies das schwefelsaure Kali und das Sulfantimoniit, und es bleibt ein Rückstand von grünlich brauner Farbe, welcher Schwefelantimon, gemengt oder theilweis verbunden mit Antimonoxyd und wahrscheinlich auch ein unlösliches (saures) Sulfantimoniit enthält. Dieser Rückstand ist unser Präparat: *Crocus Antimonii.* Er wird, und wurde früher besonders, wegen seines Gehaltes an Antimonoxyd zur Darstellung von Brechweinstein und von Antimonchlorid benutzt.

Der bei der Behandlung von Schwefelantimon mit Kalilauge bleibende Rückstand hat eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wird deshalb

ebenfalls Crocus genannt und so giebt man im Allgemeinen diesen Namen den antimonoxydhaltigen Rückständen, welche bei der Behandlung der verschiedenen Spiessglanzlebern mit Wasser zurückbleiben.

In der Natur kommt eine Verbindung von Dreifach-Schwefelantimon mit Antimonoxyd vor: $SbO_3, 2SbS_3$ (H. Rose), welche den Namen Rothspiessglanzerz führt, und es ist möglich, dass in dem *Crocus Antimonii* eine analoge Verbindung enthalten ist. Unter dem Mikroskope giebt indess der Crocus einen sehr grossen Gehalt an krystallisirtem Antimonoxyd zu erkennen.

Antimonsupersulfid (Antimonpersulfid, Fünffach Schwefelantimon, Sulfantimonsäure; Goldschwefel; *Sulfur stibiatum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii*); Formel: SbS_5. Aequivalent: 209 oder 2613. — In 100: Antimon 61,8, Schwefel 38,2.

In Wasser suspendirtes Antimonsäurehydrat verwandelt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in das entsprechende Schwefelantimon: SbS_5, und löst man Antimonsuperchlorid: $SbCl_5$, in weinsäurehaltigem Wasser auf, so fällt natürlich beim Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoffgas ebenfalls das proportionale Supersulfid nieder.

Am bequemsten bereitet man sich die Verbindung aus dem krystallisirten Natriumsulfantimoniat (Antimonpersulfid-Natrium, Schlippe'sches Salz; siehe dies), indem man eine Lösung desselben durch eine Säure zersetzt. Dies ist namentlich der jetzt allgemein befolgte Weg zur Darstellung des Goldschwefels der Officinen, welcher dann eine constante Zusammensetzung hat, nämlich eben das reine Supersulfid des Antimons ist, während früher unter dem Namen Goldschwefel Gemenge aus Supersulfid und Schwefel in wechselnden Verhältnissen vorkamen (siehe unten).

Das Natriumsulfantimoniat ist $3NaS, SbS_5 + 18HO$; giebt man zu einer Auflösung desselben verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so wirken diese auf das Schwefelnatrium, es entstehen schwefelsaures Natron oder Kochsalz, Schwefelwasserstoffgas entweicht, und das, in Folge dieser Zersetzung, seines Auflösungsmittels beraubte Antimonpersulfid: SbS_5 fällt nieder. Man löst das Sulfosalz in etwa 3 Thln. Wasser auf, filtrirt die Auflösung, verdünnt sie dann noch mit etwa 6 bis 8 Thln. Wasser und giebt hierauf verdünnte kalte Schwefelsäure rasch hinzu, bis Lackmuspapier schwach geröthet wird, süsst den Niederschlag in dem Gefässe durch Absetzenlassen, Decanthiren, Aufgiessen von kaltem Wasser u. s. f. auf das Sorgfältigste aus und trocknet ihn dann an der Luft oder in gelinder Wärme möglichst schnell, was besonders dadurch erreicht werden kann, dass man ihn vorher durch Auspressen mittelst einer Presse oder durch Auflegen auf oft erneutes Fliesspapier oder auf gebrannte Steine von dem grössten Theile des Wassers befreit. Nach dem Trocknen wird das Präparat zerrieben.

Man muss den Niederschlag durch Decanthiren und wiederholtes Aufgiessen von Wasser von den auflöslichen Salzen befreien, da grössere

Mengen desselben wegen der sehr hydratischen Beschaffenheit, auf dem Filtrum oder im Spitzbeutel, sich nicht vollständig aussüssen lassen, oder aber man muss den oberflächlich abgesüssten Niederschlag rasch trocknen, dann wieder fein zerreiben und nun nochmals mit Wasser behandeln, wodurch jede Spur von auflöslichen Salzen entfernt wird.

Die zum Fällen benutzte Schwefelsäure muss natürlich frei sein von Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, also frei sein von Blei, Arsen u. s. w. Man kann englische Schwefelsäure anwenden, welche vorher, im verdünnten Zustande, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und von dem dadurch entstandenen Niederschlage decanthirt oder filtrirt worden ist. Rohe englische Schwefelsäure zu benutzen, ist ganz unstatthaft.

Wenn man bei der Fällung des Goldschwefels nicht die zur vollständigen Zersetzung des Sulfantimoniats erforderliche Menge von Schwefelsäure zusetzt, so wirkt die unzersetzte Auflösung dieses Salzes auf den entstandenen Niederschlag von Goldschwefel und macht ihn missfarbig, braun. Eben so missfarbig wird derselbe, wenn man die zur Fällung erforderliche Schwefelsäure sehr langsam zusetzt, weil dann der zuerst entstehende Niederschlag lange Zeit mit der unzersetzten Lösung des Sulfosalzes in Berührung bleibt. (Mohr, Commentar). Aus diesem Grunde empfiehlt Mohr, bei der Fällung des Präparats die verdünnte Schwefelsäure nicht in die Auflösung des Sulfosalzes, sondern umgekehrt die letztere Auflösung in die verdünnte Schwefelsäure zu giessen. Man soll, nach demselben, 10 Thle. des frisch bereiteten Schlippe'schen Salzes in 60 Thln. destillirtem Wasser auflösen, ferner 3 Thle. Schwefelsäure mit 96 bis 120 Thln. Wasser verdünnen, und in diese letztere, wieder erkaltete Flüssigkeit die erste filtrirte Auflösung unter fortwährendem Umrühren eingiessen, den so erhaltenen Niederschlag übrigens, wie schon mitgetheilt, durch Decanthiren u. s. w. aussüssen, dann in einem angefeuchteten Tuche sammeln, nach dem Abtropfen durch die Presse auspressen und dann möglichst schnell an der Luft trocknen.

Vor der Entdeckung des krystallisirten Natriumsulfantimoniats durch Schlippe, oder vielmehr vor der Benutzung dieses Sulfosalzes zur Darstellung des Goldschwefels, war der in den Officinen vorräthige Goldschwefel, wie schon oben gesagt, meist nicht reines Antimonpersulfid: SbS_5, wie es der aus dem Schlippe'schen Salze dargestellte immer sein muss, sondern enthielt derselbe, nach den damals gebräuchlichen Methoden seiner Bereitung, gewöhnlich neben Antimonpersulfid sehr wechselnde Mengen von Schwefel in Gestalt von Schwefelmilch. Daher kam es, dass dieser Goldschwefel meist eine weit hellere Farbe besass, als der jetzt in den Officinen vorkommende. Man kochte nämlich früher, zur Darstellung des Goldschwefels, Kalilauge mit sehr verschiedenen Mengen von Schwefel und Schwefelantimon und fällte die erhaltene Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure, oder man stellte sich durch Schmelzen von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron mit Schwe-

felantimon und Schwefel, auch wohl unter Zusatz von Kohle, eine schwefelreiche Antimonleber, das heisst, eine Antimonleber dar, welche nicht SbS_3, sondern SbS_5 im Wesentlichen, und ausserdem noch Alkalimetallsupersulfuret enthielt, kochte dieselbe, meist unter Zusatz von Schwefel, welcher sich noch in reichlicher Menge auflöste, mit Wasser aus und fällte dann die entstandene Lauge durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure.

In allen auf angegebene Weise bereiteten Laugen mussten in der Regel neben Sulfantimoniat sehr wechselnde Mengen von Alkalimetallsupersulfuret vorkommen, und sie mussten daher, bei der Zersetzung mittelst einer Säure, nicht allein das Antimonpersulfid des Sulfantimoniats, sondern auch den Antheil Schwefel des Supersulfurets als Niederschlag liefern, welcher nicht in Verbindung mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff entweichen konnte, welcher nämlich zu mehr als einem Aequivalent mit 1 Aeq. Alkalimetall vereinigt war.

Wird z. B. in kochende Natronlauge ein Gemenge von Schwefel und Schwefelantimon eingetragen, so entsteht Natriumsulfantimoniat, und wenn die Menge des Schwefels und Alkalis es gestattet, auch Natriumsupersulfuret, wie es geschieht, wenn man Schwefel allein mit Natronlauge kocht. Bringt man diese erhaltene Lauge durch Abdampfen zum Krystallisiren, so schiesst das Schlippe'sche Salz, das Sulfantimoniat, an, das Supersulfuret bleibt in der Mutterlauge; benutzt man aber die Lauge, ohne sie zum Krystallisiren zu bringen, zur Darstellung von Goldschwefel, so fällt, wie schon erwähnt, mit dem Antimonpersulfid auch Schwefel aus dem Natriumsupersulfurete nieder und man erhält also einen mit Schwefelmilch gemengten Goldschwefel. Angenommen, man habe in der Lauge neben $3\,NaS, SbS_5$ auch NaS_3, so wird natürlich durch Säuren daraus ein Gemenge von SbS_5 und $2\,S$ gefällt werden. Ob eine Lauge neben Sulfantimoniat auch Supersulfuret des Alkalimetalls enthält, giebt sich schon durch die Farbe derselben zu erkennen. Die Auflösung des Sulfantimoniats ist farblos, die Auflösungen der Natrium- oder Kaliumsupersulfurete sind mehr oder weniger dunkel gelb oder braun gefärbt.

Wenn man bei der Bereitung von Antimonleber für die Darstellung von Goldschwefel nicht die erforderliche Menge von Schwefel anwandte, so musste die durch Auskochung erhaltene Lauge eine grössere oder geringere Menge von Sulfantimoniit neben Sulfantimoniat enthalten. Sie trübte sich deshalb beim Erkalten, indem sie Kermes fallen liess. Versetzte man diese Lauge mit einer Säure, so schied sich anfangs das Antimonsulfid als dunkler Niederschlag aus, und erst nach dem Abfiltriren von diesem Niederschlage erhielt man aus derselben dann Goldschwefel (*Sulfur auratum tertiae praecipitationis*). Fällte man die ganze Lauge auf einmal mit Säure, so bestand der Niederschlag aus einem Gemenge von Antimonsulfid und Antimonpersulfid. Ob eine Lauge neben Sulfantimoniat auch Sulfantimoniit enthält, wird durch doppelt kohlensaures Kali

oder durch kohlensaures Ammon erkannt, welche aus den Auflösungen des Sulfantimoniits Antimonsulfid fällen, aber nicht auf die Auflösung des Sulfantimoniats wirken.

Man ersieht aus dem Mitgetheilten, dass nur ein krystallisirtes Sulfantimoniat sicher und leicht einen Goldschwefel von constanter Zusammensetzung liefern wird. Da nun das Natriumsulfantimoniat leicht krystallisirt, so muss man das Kali bei der Bereitung von Goldschwefel aufgeben.

Bemerkt muss auch noch werden, dass der aus dem krystallisirten Sulfantimoniat erhaltene Goldschwefel frei sein wird von Schwefelarsen, weil das, möglicherweise in der Lauge enthaltene Sulfarseniat oder Sulfarseniit nicht krystallisirt, also in der Mutterlauge, wenigstens gewiss zum grössten Theile, zurückbleibt. Der direct aus der Lauge gefällte Goldschwefel muss natürlich alles Schwefelarsen enthalten, welches in dem Schwefelantimon und in dem Schwefel enthalten war (siehe indess auch unten bei Natriumsulfantimoniat).

Der officinelle Goldschwefel muss ein leichtes, dunkel orangefarbenes, ins Braunrothe sich ziehendes Pulver darstellen. Eine hellere Farbe deutet auf grösseren Gehalt an Schwefel. — Wasser muss demselben keine oder doch nur unbedeutende Mengen von Salzen entziehen. Der wässerige Auszug darf daher durch Auflösungen von Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd höchstens getrübt, nicht stark gefällt werden (zu grosse Menge von Schwefelsäure-Salz und von Chlorür, in Folge unvollständigen Aussüssens). — Bei Ausschluss der Luft erhitzt, giebt derselbe Schwefel ab (2 Aeq.) und es hinterbleibt Antimonsulfid: SbS_3. Vor dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, verbrennt er mit Schwefelflamme, welche das Sulfid: SbS_3 nicht zeigt. — Durch anhaltende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff sollen demselben, nach Mitscherlich, 2 Aeq. Schwefel entzogen werden, was Veranlassung geben könnte, denselben als ein Gemisch von Sulfid mit Schwefel zu betrachten. Rammelsberg konnte durch anhaltende Digestion mit Schwefelkohlenstoff nur etwa 2 Proc. Schwefel entfernen. — Ammoniakflüssigkeit löst denselben, wenn er durch Abreiben mit Wasser höchst fein zertheilt worden ist, bei Auschluss der Luft, vollständig auf. Beigemengtes Antimonsulfid und beigemengter Schwefel bleiben zurück. Mit Kali- oder Natronlauge behandelt entstehen Sulfantimoniat und Antimoniat (antimonsaures Alkali). — Kohlensaures Ammon wirkt nicht auf denselben (Schwefelarsen löst sich). — Concentrirte Salzsäure giebt damit, bei Digestion, Antimonchlorid, unter Abscheidung von Schwefel. — Eine Auflösung von Weinsäure entzieht demselben eine geringe Menge von Antimonoxyd, welche beim Trocknen durch Oxydation entstanden, daher unwesentlich ist.

Sulfantimoniate. Das Antimonsupersulfid bildet mit den Sulfureten, den Sulfobasen, eine Reihe ausgezeichneter Sulfosalze, welche vorzugsweise von Rammelsberg untersucht worden sind (Pogg. Annalen, Bd. 52, Seite 193 bis 242). Sie enthalten im Allgemeinen auf 3 Sulfu-

ret 1 Sulfid ($3\,RS, SbS_5$), entsprechen also nicht den Antimonsäure-Salzen, welche wir jetzt neutrale nennen. Nur die Salze der Alkalimetallsulfurete und Erdalkalimetallsulfurete sind löslich in Wasser.

Die Wege zur Bereitung der Sulfantimoniate sind zahlreich. Man erhält sie durch Auflösen von Antimonsupersulfid in den Lösungen der Sulfurete oder Sulfhydrate, durch Behandeln des Supersulfids mit den Auflösungen der Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, in welchem Falle natürlich gleichzeitig Antimonsäure-Salz entsteht. Auch auf trocknem Wege können sie so gebildet werden, und anstatt des Supersulfids kann man Sulfid (*Antimonium crudum*) und Schwefel nehmen (siehe oben S. 603). Die unlöslichen Sulfantimoniate werden durch wechselseitige Zersetzung erhalten. Man muss hierbei das Metallsalz zu der Lösung des Sulfantimoniats, am besten des Natriumsulfantimoniats, setzen, und letzteres muss im Ueberschuss bleiben, weil die Metallsalze die Sulfantimoniate oxydiren und daher sauerstoffhaltige Producte erhalten werden, wenn das Metallsalz überschüssig vorhanden ist. Digerirt man z. B. Antimonsupersulfid mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so bilden sich Antimonsäure und Kupfersulfantimoniat.

Die auflöslichen Sulfantimoniate sind farblos oder gelblich und krystallisiren zum Theil; sie werden durch die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, zersetzt, unter Ausscheidung von Supersulfid. Bei Einwirkung der Luft auf die Lösung lassen sie allmälig Sulfid fallen, indem Kohlensäure- und Unterschwefligsäure-Salz entstehen. Die unlöslichen Salze sind gelb, orange, braun oder schwarz. Die löslichen ertragen Schmelzhitze ohne zersetzt zu werden, die unlöslichen geben beim Erhitzen Schwefel ab und verwandeln sich in Sulfantimoniite, worin Sulfuret und Sulfid gleiche Mengen von Schwefel enthalten ($3\,RS, SbS_3$).

Kaliumsulfantimoniat. Zur Darstellung des Salzes kocht man 11 Thle. geschlämmtes *Antimonium crudum*. 1 Thl. Schwefel, 6 Thle. kohlensaures Kali, 3 Thle. gebrannten, zu zartem Brei gelöschten Kalk, mit 20 Thln. Wasser zwei Stunden lang, oder lässt man dies Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden stehen, indem man es öfters umschüttelt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen gelbliche, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche der Formel: $3\,KaS, SbS_5 + 9\,HO$ entsprechen. Digerirt man Antimonsupersulfid mit Kalilauge, so scheidet sich antimonsaures Kali aus (zweifach-saures, Rammelsberg) und concentrirt man die entstandene Lösung, so schiessen daraus lange nadelförmige Krystalle an, eine Verbindung von Sulfantimoniat und Antimoniat: $(3\,KaS, SbS_5 + 9\,HO) + KaO, SbO_5 + HO$.

Natriumsulfantimoniat. (Antimonschwefliges Schwefelnatrium; Antimonpersulfid-Natrium, Natriumantimonsulfid. Krystallisirt: Schlippe'sches Salz.) Krystallisirt: $3\,NaS, SbS_5 + 18\,HO$; Aequivalent: 488 oder 6100. — In 100: Natriumsulfuret 24,10, Antimonpersulfid 42,79, Wasser 33,11.

Dieses Sulfosalz, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es in grossen Krystallen erhalten werden kann, und wichtig wegen der Benutzung zur Darstellung eines Goldschwefels von constanter Zusammensetzung (siehe diesen) lässt sich auf trockenem und auf nassem Wege gewinnen.

Nach der Vorschrift von Schlippe, dem Entdecker des Salzes, schmilzt man 8 Thle. trocknes schwefelsaures Natron, 4 Thle. Schwefelantimon und 2 Thle. Kohle in einem bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Reduction des Schwefelsäure-Salzes, kocht hierauf die geschmolzene Masse, unter Zusatz von 1 Thl. Schwefel, bis zur Auflösung desselben, filtrirt die Lauge ab und bringt sie, wenn nöthig durch Einkochen, zur Krystallisation. Kaum bedarf der chemische Process einer Erläuterung. Durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron entsteht Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), dies verbindet sich mit dem Schwefelantimon (Antimonsulfid) zu Sulfantimoniit und dies verwandelt sich, wie bekannt, durch Kochen mit Schwefel in Sulfantimoniat. Ein Antheil Sulfantimoniat wird, nach Rose und Duflos, auch schon beim Schmelzen gebildet, unter Abscheidung von metallischem Antimon (Seite 597). Der Zusammensetzung des Salzes nach ist die Menge des Schwefelantimons in der gegebenen Vorschrift zu gering. Man kann auf 8 Thle. schwefelsaures Natron $6^1/_2$ Thle., ja, wenn man die Abscheidung von metallischem Antimon berücksichtigt, noch etwas mehr Schwefelantimon anwenden. Wenn man der schmelzenden Masse Schwefel zusetzte, würde das, wegen Mangels an Schwefel, ausgeschiedene Antimon mit zur Bildung von Sulfantimoniat benutzt werden können. Setzt man dem Gemenge Schwefel zu, so verdampft dieser vor der Einwirkung.

Kocht man Natronlauge mit Dreifach-Schwefelantimon, wobei, wie aus Früherem hinlänglich bekannt, Antimonoxyd und Sulfantimoniit entstehen (Seite 593), bis zur Sättigung, und setzt man dann Schwefel hinzu, so verwandelt sich das Sulfantimoniit durch Aufnahme von Schwefel in Sulfantimoniat. Auf gleiche Weise verwandelt sich jede kochende Auflösung von Natriumsulfantimoniit, welche beim Erkalten Kermes liefern würde, mag dieselbe nun durch Kochen von Natronlauge, oder einer Auflösung von kohlensaurem Natron, mit Dreifach-Schwefelantimon oder durch Kochen einer Natriumantimonleber (Seite 593 u. f.) erhalten sein, — in eine Auflösung von Natriumsulfantimoniat, wenn man derselben eine hinreichende Menge von Schwefel zusetzt. Es ergiebt sich daher ganz von selbst, dass man direct Auflösungen von Sulfantimoniat erhält, wenn man ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel mit Natronlauge behandelt, und dass Sulfantimoniat enthaltende Antimonlebern resultiren, wenn man kohlensaures Natron, Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel, in dem erforderlichen Verhältnisse gemengt, der Schmelzung unterwirft. Solche Lebern liefern dann natürlich beim Erkalten ihrer Abkochung keinen Kermes. Sind in diesen Fällen Natron und Schwefel in grösserer Menge vorhanden, als es zur Bildung von Sulfantimoniat mit dem Schwe-

felantimon erforderlich ist, so muss natürlich gleichzeitig Natriumsupersulfuret gebildet werden, wie es schon oben beim Goldschwefel angeführt wurde (Seite 603).

Auf folgende Weise kann operirt werden. Man löst 3 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron in einem eisernen Kessel in dem Fünffachen Wasser, mischt, unter fortwährendem Umrühren, 1 Thl. gebrannten Kalk, der mit 3 Thln. Wasser zu einem Brei gelöscht worden ist, 2 Thle. Schwefelantimon und $^1/_3$ Thl. Schwefelblumen hinzu und kocht $1^1/_2$ Stunde lang oder so lange, bis die graue Färbung ganz verschwunden ist, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers. Dann wird decanthirt oder filtrirt, der Rückstand nochmals mit 6 Thln. Wasser gekocht, filtrirt und ausgesüsst. Sämmtliche Laugen verkocht man nun zur Krystallisation; die erhaltenen Krystalle spühlt man mit Wasser ab, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, und trocknet sie möglichst rasch (Preuss. Pharm.).

Andere haben andere Verhältnisse der Materialien empfohlen. Der Hamburger Codex: 9 Thle. kohlensaures Natron in dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöst und durch die erforderliche Menge Kalkbrei ätzend gemacht, $1^1/_2$ Thl. Schwefelblumen, $4^1/_2$ Thl. präparirtes Schwefelantimon. — Frederking: 18 kohlensaures Natron, 5 Kalk mit Wasser gelöscht, 80 Wasser, 9 Schwefelantimon, 3 Schwefelblumen. — Mohr: 9 kohlensaures Natron durch Kalk (2) ätzend gemacht, 3 Schwefelantimon, 1 Schwefel. — Mitscherlich: $32^1/_2$ krystallisirtes kohlensaures Natron (12 wasserfreies), 13 Kalk, 13 Schwefelantimon, $3^1/_4$ Schwefel. Es ist nicht durchaus erforderlich, die Einwirkung der Stoffe auf einander durch Siedhitze zu unterstützen, man kann eben so gut bei gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln oder Umrühren, in Digestion stehen lassen. Anstatt des krystallisirten kohlensauren Natrons kann eine entsprechende, durch Titrirung gefundene Menge der gereinigten calcinirten Soda des Handels genommen werden (Mohr).

Nach Mitscherlich wird der Process der Bildung des Natriumsulfantimoniats durch folgendes Schema, in welchem auf die Kohlensäure des kohlensauren Natrons und auf den Kalk nicht Rücksicht genommen ist, ausgedrückt:

$$8\,SbS_3 \text{ und } 16\,S \text{ und } 18\,NaO \text{ geben } 5\,(3\,NaS, SbS_5) \text{ und } 3\,(NaO, SbO_5).$$

Auf 5 Aeq. Sulfantimoniat entstehen also gleichzeitig 3 Aeq. Antimoniat, welche ungelöst bleiben. Mitscherlich bemerkt, dass auch arsenhaltiges Schwefelantimon eine arsenfreie Lösung des Sulfantimoniats gebe, indem das Arsen wahrscheinlich als arsensaure Kalkerde im Rückstande bleibe.

Das Schlippe'sche Salz bildet grosse farblose, oder schwach gelbliche Tetraëder. Es löst sich in Wasser sehr leicht (in 3 Thln.), in Weingeist aber nicht auf, wird daher aus der wässerigen Auflösung durch

Weingeist gefällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, besitzt einen kühlend salzigen Schwefellebergeschmack. An der Luft bedecken sich, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, die Krystalle, und eben so die Auflösung mit einem braunen kermesartigen Ueberzuge, in Folge der Oxydation des Sulfurets. Die Lösung enthält dann, nach längerer Zeit, kohlensaures und unterschwefligsaures Natron. Man verwendet das frisch bereitete Salz zur Darstellung des Goldschwefels, welcher durch Säuren aus der Auflösung desselben gefällt wird (siehe diesen).

Ammoniumsulfantimoniat. Durch Auflösen von Antimonsupersulfid in Ammoniumsulfhydrat erhält man eine Auflösung des Salzes. Sie wird beim Eindampfen oder Vermischen mit Weingeist zersetzt.

Bariumsulfantimoniat. Die Auflösung von Antimonsupersulfid in einer Auflösung von Schwefelbarium giebt, mit Weingeist gemischt, farblose sternförmig gruppirte Krystalle von: 3 BaS, $SbS_5 + 6 HO$. — Das Strontiumsalz wird aus der analogen Auflösung durch Weingeist als eine ölige Flüssigkeit gefällt.

Calciumsulfantimoniat und *Calcaria sulfurato-stibiata* (*Calx Antimonii cum Sulfure, Hepar Sulfuris calcareum;* kalkhaltige Antimonleber, spiessglanzhaltige Kalkschwefelleber.

Kocht man Antimonsupersulfid und Calciumsulfuret (durch Glühen von schwefelsaurem Kalk und Kohle dargestellt) mit Wasser, so entsteht eine Auflösung von Calciumsulfantimoniat, aus welcher keine Krystalle erhalten werden können, indem Weingeist nur eine ölige Flüssigkeit ausscheidet. Wenn man Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel mit Kalkmilch kocht, so entsteht auf gleiche Weise wie mit Natronlauge (siehe Natriumsulfantimoniat) eine Auflösung von Calciumsulfantimoniat, welche bei der Zersetzung durch Salzsäure Goldschwefel liefert.

Unter dem Namen *Calcaria sulfurato-stibiata* und den oben angeführten anderen Namen war früher und ist noch jetzt hie und da ein Präparat officinell, welches nach der, auch von einigen neueren Pharmacopoeen aufgenommenen Vorschrift des Entdeckers, Hoffmann, auf folgende Weise bereitet wird. Man mengt 3 Thle. *Antimonium crudum*, 4 Thle. Schwefel und 16 Thle. gebrannte Austerschalen (reinen Kalk) sehr innig und glüht das Gemenge in einem gut bedeckten Tiegel bei mässig starkem Feuer anhaltend. Nach dem Erkalten entfernt man die oberste weisse Lage des Tiegelinhalts und hebt das Uebrige, was gelblich ist, als das Präparat in gut zu verschliessenden Gläsern auf. — Andere Pharmacopoeen geben andere Vorschriften, durch welche das Verhältniss der Bestandtheile geändert wird, weshalb sich der Apotheker, bei der Bereitung, genau an die Vorschriften der Landespharmacopoe zu halten hat. Um das Präparat durch gleichförmige Erhitzung möglichst gleichförmig zu erhalten, darf man nicht grössere Quantitäten in einem einzigen Tiegel glühen, sondern muss man solche in mehrere kleinere Tiegel vertheilen.

Man erkennt, dass das Präparat eine Kalkschwefelleber ist, in wel-

cher sich ein Antheil des Calciumsulfurets mit Antimonsupersulfid zu einem Sulfantimoniate verbunden hat, dass dasselbe also ein Gemenge von Calciumsulfantimoniat, Calciumsulfuret und schwefelsaurem Kalk darstellt. Vielleicht finden sich auch Sulfantimoniit und Sauerstoffverbindungen des Antimons darin. Die Bildung der Bestandtheile des Präparats ergiebt sich vollständig aus dem, was bei der Kalkschwefelleber und bei der Antimonleber gesagt worden ist.

Die *Calcaria sulfurato-stibiata* stellt ein gelbliches oder bräunliches Pulver dar. Sie besitzt den scharfen Schwefellebergeschmack. Mit Säuren übergossen wird dieselbe durch Abscheidung von Schwefelantimon rothbraun gefärbt unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Von Wasser wird sie nur theilweise aufgelöst, die Auflösung enthält Calciumsulfantimoniat, lässt daher auf Zusatz von Säuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Goldschwefel fallen. Die Güte des Präparats wird an diesen Eigenschaften erkannt. Wird es in nicht gut bedecktem Tiegel geglüht, so ist es weiss und enthält dann nur geringe Mengen von Sulfuret und von Sulfosalz.

Auch der nasse Weg ist zur Darstellung einer antimonhaltigen Kalkschwefelleber empfohlen worden (*Calx Antimonii cum Sulfure via humida parata*). Man soll 3 Thle. gepulverten gebrannten Kalk (gebrannte Austerschalen) mit 1 Thl. Goldschwefel mengen, dem Gemenge unter Umrühren 12 Thle. heisses Wasser zusetzen und die Masse in einer Porzellanschale, unter fortwährendem Umrühren, bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen. Durch Einwirkung des gebrannten Kalkes auf das Antimonsupersulfid muss Calciumsulfantimoniat entstehen unter gleichzeitiger Bildung von antimonsaurem Kalk. Das so erhaltene Präparat ist im Aeussern dem vorigen ähnlich, es löst sich aber von demselben mehr in Wasser auf und die Auflösung lässt auf Zusatz von einer Säure Goldschwefel in reichlicher Menge fallen, ohne dass, wie man sagt, dabei eine beachtenswerthe Menge von Schwefelwasserstoff entweicht, was auf das Vorkommen einer Verbindung in der Auflösung deutet, welche den Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Sulfantimoniate der sogenannten schweren Metalle oder Erzmetalle sind, wie schon oben bemerkt, unlöslich in Wasser und treten als verschieden, meist dunkel, gefärbte Niederschläge auf.

Das durch Eintröpfeln einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine Auflösung von Natriumsulfantimoniat erhaltene Silbersulfantimoniat ist braunschwarz und entspricht der Formel: $3\,AgS, SbS_5$. Beim Erhitzen giebt es Schwefel aus und hinterlässt 96,2 Proc. einer Verbindung: $3\,AgS, SbS_3$, welche also wie das dunkle Rothgültigerz zusammengesetzt ist. Das Bleisulfantimoniat verhält sich auf gleiche Weise. In Hinsicht auf die Salze der übrigen Metalle verweise ich auf die oben angezogene Abhandlung von Rammelsberg.

Phosphorantimon. Durch Zusammenbringen von schmelzendem Antimon mit Phosphor oder durch Schmelzen von Antimon, Phosphor-

säure und Kohle wird ein weisses sprödes Phosphorantimon erhalten, das beim Erhitzen an der Luft mit grünlicher Flamme verbrennt.

Verbindungen mit Wasserstoff.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Wasserstoff gekannt. Die eine gasförmige entspricht wahrscheinlich dem Arsenwasserstoffgase, die zweite ist starr.

Antimonwasserstoffgas. Nach dem Bekanntwerden des Arsenprüfungs-Verfahrens von Marsh wurde von Thompson und Pfaff und fast gleichzeitig noch von anderen Chemikern die Beobachtung gemacht, dass unter Umständen, analog denen, unter welchen Arsenwasserstoffgas sich bildet, auch Antimonwasserstoffgas erzeugt werde. Uebergiesst man z. B. Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und setzt man eine Antimonverbindung hinzu, aus welcher Zink das Antimon fällt, z. B. ein Antimonoxydsalz oder Antimonchlorid, so enthält das entweichende Wasserstoffgas Antimonwasserstoffgas beigemengt (s. Seite 524).

Möglichst frei von Wasserstoffgas soll das Antimonwasserstoffgas erhalten werden durch Behandeln einer Legirung aus gleichen Theilen Zink und Antimon mit verdünnter Schwefelsäure. Enthält die Legirung mehr Zink, so erfolgt die Gasentwickelung rascher, aber das Gas ist mit Wasserstoff gemengt (Thompson, Capitaine).

Die Eigenschaften des Antimonwasserstoffgases sind schon vergleichend mit denen des Arsenwasserstoffgases a. a. O. besprochen. Es brennt mit grünlich weisser Flamme und starkem Rauche von Antimonoxyd. Hält man in die Flamme einen Porzellanscherben, so entstehen darauf Antimonflecke. Wird es durch eine glühende Glasröhre geleitet, so giebt es einen Antimonspiegel. In Silberlösung geleitet fällt es, nach Lassaigne, Antimonsilber: Ag_3Sb, wovon die Formel: H_3Sb abzuleiten wäre. Auch Goldchlorid-, Platinchlorid- und Quecksilberchlorid-Lösung zersetzen das Gas.

Starrer Antimonwasserstoff. Als Marchand eine concentrirte Salmiaklösung durch eine kräftige galvanische Batterie auf die Weise zerlegte, dass der negative Pol durch einen Antimonstab, der positive Pol durch einen dicken Platindraht gebildet wurde, so schieden sich, unter der lebhaftesten Gasentwickelung, am Antimon schwarze Flocken ab, wahrscheinlich Wasserstoff-Antimon (das auch schon von Ruhland beobachtet worden), und es zeigten sich fortwährend kleine Detonationen, die um so stärker waren, je grösser die zerplatzenden Gasblasen wurden. Diese verbrannten mit lebhaftem Glanze und weisser Flamme und bestanden deshalb wahrscheinlich aus selbstentzündlichem Antimonwasserstoffgase (Journ. für prakt. Chem. Bd. 34, S. 381).

Antimonlegirungen.

Der sehr elektro-negative Charakter des Antimons lässt schon von vorn herein den Schluss zu, dass dasselbe sehr ausgezeichnete Legirungen mit anderen Metallen bilden werde. Es gleicht in dieser Beziehung dem Arsen und Tellur.

Im Allgemeinen macht das Antimon die Metalle glänzender, härter und spröder. Das Hartblei (Seite 330) ist antimonhaltiges Blei.

Die Legirung von Blei und Antimon bildet im Wesentlichen die Buchdruckerlettern. 4 Thle. Blei und 1 Thl. Antimon (Regulus) geben eine sehr brauchbare harte Legirung; nicht selten wird aber die Menge des theuern Antimons über die Gebühr vermindert, was eine schnelle Abnutzung der Lettern zur Folge hat. Häufig setzt man etwas Kupfer und Wismuth zu und für Stereotypplatten auch Zinn. Die Ursachen der schnellen Oxydation, welche die Lettern und Stereotypplatten bisweilen erleiden, sind noch nicht alle ermittelt. Sorgfältiges Abtrocknen nach dem Gebrauche und Aufbewahrung an möglichst trocknen Orten (Stereotypplatten z. B. in Schränken, worin gebrannter Kalk liegt) wird die Lettern sehr conserviren. Vielleicht liesse sich auch galvanisch die Oxydation auf die Weise hindern, dass man die Stereotypplatten auf Zinkblech legte und die Schriftkästen mit Zinkblech ausfütterte. Unreinheit der angewandten Metalle scheint die Oxydation sehr zu begünstigen.

Mit Zinn allein oder unter Zusatz von Kupfer, Wismuth u. s. w. giebt das Antimon sehr ausgezeichnete Legirungen, welche zum Theil schon bei Kupfer und Zinn angeführt worden sind. Eine Legirung aus 10 oder 11 Zinn und 1 Antimon ist fast silberweiss und wird zu Knöpfen, Leuchtern u. s. w. verwandt. — 7 Zinn und 1 Antimon sollen eine zu Löffeln geeignete Legirung geben. — 9 Zinn und 1 Antimon liefern das bekannte Britanniametall (Seite 366). — 100 Zinn, 8 Antimon, 2 Wismuth, 2 Kupfer liefern eine silberähnliche Legirung; auch 9 Zinn, 1 Antimon, 1 Blei, 1 Wismuth (Queens Metall). — 48 Blei, 32,5 Zinn, 9 Wismuth, 10,5 Antimon geben eine Legirung, geeignet zum Abklatschen von Perrotindruckformen. — Weisses Zapfenlagermetall wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 19 Kupfer, 26 Antimon und 118 englischem Lammzinn, Ausgiessen der Legirung zu dünnen Platten und Schmelzen von 54 dieser Legirung mit 59 Lammzinn.

Wird ein Gemenge von 70 Antimon und 30 Eisenfeile bei Weissglühhitze geschmolzen, so resultirt ein sehr harter Regulus, der beim Feilen Funken sprüht (Réaumur's Legirung).

Mit Kalium und Natrium giebt das Antimon Legirungen, welche sich bei feiner Zertheilung und bei beträchtlichem Gehalte an Alkalimetall an der Luft entzünden (pyrophorisch sind), sämmtlich an der Luft zer-

fallen und durch Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Bildung von Kali und Ausscheidung von Antimon zersetzt werden. Man erhält solche Legirungen durch Schmelzen von Antimon mit Kohle und kohlensaurem Alkali, oder mit Weinstein (oder Weinsteinkohle), oder durch Reduction der Sauerstoffverbindungen des Antimons durch Weinstein bei sehr hoher Temperatur (Seite 559).

Für die Darstellung organischer Antimonverbindungen (Stibäthyl u. a. m.) sehr geeignet ist der Regulus, welcher durch Verkohlen eines innigen Gemenges von 5 rohem Weinstein und 4 Antimon, Schmelzen der Masse bei Weissglühhitze und sehr langsames Erkalten im Ofen erhalten wird. Er ist vollkommen krystallisirt, wird durch Wasser unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, oxydirt sich im compacten Zustande nur langsam an der Luft, zersetzt sich aber beim Zerreiben und entzündet sich, was verhütet werden kann, wenn man sogleich beim Reiben 2 bis 3 Thle. Quarzsand zufügt. Er enthält 12 Proc. Kalium (Pharm. Centralblatt 1850, Seite 230).

Glüht man ein Gemenge aus 100 Brechweinstein und 3 Kienruss einige Stunden lang, so resultirt eine schwarze Masse, welche auf Zusatz von einem Tropfen Wasser, in feuchter Luft von selbst, explodirt, während Brechweinstein mit Zusatz von $^1/_6$ Salpeter geschmolzen einen Regulus giebt.

Zur Bestimmung und Scheidung des Antimons. — Für die Bestimmung des Antimons wird bei Analysen im Allgemeinen stets so operirt, dass man das Metall in saurer Lösung als Chlorid oder Oxyd, Superchlorid oder Säure hat, und aus dieser Lösung wird es dann durch Schwefelwasserstoffgas als entsprechendes Schwefelmetall gefällt. Die Fällung muss aus stark verdünnter Flüssigkeit bewerkstelligt werden, weil das Schwefelmetall schon von mässig concentrirten Säuren gelöst wird. Um die gehörige Verdünnung vornehmen zu können, ist es meistens erforderlich, der concentrirten sauren Lösung Weinsäure zuzusetzen, welche das Gefälltwerden durch Wasser verhindert. Eine durch Wasser schon bewirkte Fällung lässt sich weit schwieriger durch Weinsäure wieder beseitigen. Nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas lässt man die stark nach diesem Gase riechende Flüssigkeit an der Luft oder in sehr gelinder Wärme stehen, bis der Geruch fast vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag von Schwefelantimon wird dann auf einem Filter gesammelt, sehr sorgfältig ausgesüsst, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Selbst wenn in der Flüssigkeit bestimmt nur Antimonoxyd enthalten war, ist es meistens nicht rathsam, den Niederschlag als reines Dreifach-Schwefelantimon zu betrachten und aus dessen Gewichte das Gewicht des Antimons zu berechnen, da demselben leicht Schwefel beigemengt sein kann. Auch ist es, nach Rose, nicht genau, den Niederschlag zu erhitzen, um Dreifach-Schwefelantimon zu erhalten, ohngeachtet dabei die höhere Schwefelungsstufe in dieses verwandelt wird und beigemengter

Schwefel entweicht, da sich leicht etwas Schwefelantimon verflüchtigt und Oxydation nicht zu vermeiden ist.

Man muss daher in einer abgewogenen Menge des Niederschlags die Menge des Schwefels bestimmen und auf diese Weise die Zusammensetzung desselben ermitteln. Es wird dazu von dem mit dem Filter bei 100° C. getrockneten und gewogenen Niederschlage, so viel als angeht, von dem Filter genommen, in ein geräumiges Becherglas oder in einen kleinen Kolben gebracht, chlorsaures Kali zugesetzt und nicht zu verdünnte Salzsäure aufgegossen. Man erwärmt nicht eher, als bis der Schwefel, wenn sich von diesem überhaupt etwas ausgeschieden hat, gelb geworden ist, dann fügt man Weinsäure hinzu, verdünnt mit Wasser, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel und fällt aus der erhitzten Flüssigkeit durch Chlorbarium schwefelsauren Baryt, dessen Gehalt an Schwefel berechnet wird. War die Menge der zugefügten Weinsäure beträchtlich, so fällt mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas weinsaurer Baryt nieder, der sich beim Glühen des Niederschlags in kohlensauren Baryt verwandelt. Man thut deshalb wohl, den Niederschlag nach dem Glühen mit salzsäurehaltigem Wasser auszuziehen. Die auf die eine und andere Weise gefundene Menge Schwefel, abgezogen von dem Gewichte des zur Oxydation verwandten Schwefelantimons, ergiebt die Menge des Antimons. — Anstatt durch chlorsaures Kali und Salzsäure kann die Oxydation auch durch kalte rauchende Salpetersäure und Salzsäure, oder durch heisse verdünnte Salpetersäure und Salzsäure, oder durch Königswasser bewerkstelligt werden, wobei indess zu berücksichtigen ist, dass der aus einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit niederfallende schwefelsaure Baryt stets salpetersauren Baryt enthält und hartnäckig zurückhält.

Das Schwefelantimon hinterlässt beim Erhitzen in Wasserstoffgas metallisches Antimon, indem, wenn es Dreifach-Schwefelantimon ist, Schwefelwasserstoff weggeht, wenn es Fünffach-Schwefelantimon ist, Schwefelwasserstoff und Schwefel entweichen. Diese Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlags giebt indess, nach H. Rose, nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat, da leicht entweder etwas Antimon verdampft oder etwas Schwefelantimon unzersetzt bleibt.

Ob der durch Schwefelwasserstoffgas aus einer Antimonlösung erhaltene Niederschlag aus Dreifach-Schwefelantimon besteht oder ob er die höhere Schwefelungstufe ist oder davon beigemengt enthält, lässt sich durch Behandlung mit Salzsäure erkennen. Dreifach-Schwefelantimon löst sich bei der Behandlung mit Salzsäure vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, die höhere Schwefelungsstufe hinterlässt Schwefel. Man kann unter Umständen auf diesem Wege zweckmässig die Zusammensetzung des Niederschlags bestimmen.

Die Menge des in einer Flüssigkeit vorhandenen Antimonoxyds kann bisweilen mit Vortheil durch eine Lösung von Natrium-Goldchlorid er-

mittelt werden. Die Flüssigkeit muss dabei einen sehr bedeutenden Ueberschuss an Salzsäure enthalten. Es scheidet sich, wenn man die mit der Goldsalzlösung vermischte Flüssigkeit einige Tage in gelinder Wärme stehen lässt, metallisches Gold aus, indem das Antimonoxyd zu Antimonsäure oxydirt wird. Damit diese letztere gelöst bleibe, ist eben der beträchtliche Ueberschuss von Salzsäure erforderlich. Man thut darum gut, das gefällte Gold mit dem verbrannten Filter unter einer Decke von salpetersaurem und kohlensaurem Kali zu schmelzen, um jede Spur beigemengter Antimonsäure zu beseitigen (H. Rose's Handbuch).

Der Weg, den man bei der Analyse der verschiedenen Antimonverbindungen und der Antimonlegirungen einzuschlagen hat, um zu einer Lösung zu kommen, aus welcher das Antimon als Schwefelantimon gefällt werden kann, ist natürlich der Weg der Scheidung des Antimons von anderen Körpern. Von den Metallen, Basen, Säuren, welche durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht gefällt werden, so von den Alkalien, den alkalischen Erden und den betreffenden Erzmetallen (Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink u. s. w.), lässt sich natürlich das Antimon schon meistens durch Schwefelwasserstoffgas trennen, nachdem man eine Salzsäurelösung, eventuell durch Königswasser, dargestellt hat. Es ist indess hier nach der Natur der vorhandenen Substanzen auf verschiedene Weise zu operiren. Die Anwendung von Weinsäure, zur Verhinderung des Gefälltwerdens der Lösung durch Wasser, ist nämlich nur dann zulässig, wenn die Gegenwart dieser Säure der Bestimmung der neben dem Antimon vorhandenen Körper nicht im Wege steht. Sind z. B. neben Antimon Metalle vorhanden, welche aus einer weinsäurehaltigen Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden, wie Eisen, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man Weinsäure anwenden und dann nach der Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoffgas diese Metalle durch Schwefelammonium fällen. Sind aber Alkalien, alkalische Erden oder Erden vorhanden, so muss die Weinsäure wegbleiben. Man verdünnt dann die Salzsäurelösung ohne Weiteres mit Wasser, so weit es ohne Fällung angeht, leitet dann durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas und verdünnt sie, in dem Maasse, wie das Antimon als Schwefelantimon niederfällt, immer mehr und mehr mit Wasser, um die Fällung endlich vollständig zu machen. Es schadet selbst nicht, wenn die Lösung bei der ersten Verdünnung durch Wasser milchig wird, das ausgeschiedene basische Chlorantimon wird doch durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt. — Zur Analyse der Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Antimonsäure, wenn sie im festen Zustande vorliegen, wird indess am besten der Seite 572 erwähnte, von H. Rose aufgefundene Weg eingeschlagen. Man mengt dieselben nämlich wiederholt mit Salmiak und glüht, wo das Antimon als Chlorid sich verflüchtigt und Chlorüre der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben, aus deren

Gewichte das Gewicht des Alkalis oder der alkalischen Erde bestimmt wird. Die Menge des Antimons ergiebt sich aus dem Verluste.

Die Scheidung des Antimons von den Metallen, deren Schwefelverbindungen von Schwefelammonium nicht gelöst werden (Blei, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Cadmium) lässt sich durch Schwefelammonium bewerkstelligen, welches das Schwefelantimon löst. Die, eventuell mittelst Königswasser erhaltene Salzsäurelösung der Metalle wird in einem Kolben mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, dann wird gelbes Schwefelammonium in hinreichender Menge zugegeben und in gelinder Wärme anhaltend digerirt. Nachdem der Kolben erkaltet ist, verdünnt man den Inhalt mit Wasser, filtrirt und wäscht nun die ungelösten Schwefelmetalle mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt worden. Aus dem Filtrate fällt man, durch nach und nach zugegebene Salzsäure oder Essigsäure, das Schwefelantimon, sammelt dasselbe, wenn die Flüssigkeit nicht stark mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, auf einem Filter, trocknet und wägt es. Es enthält natürlich stets beträchtliche Mengen von Schwefel aus dem Schwefelammonium beigemengt und wird, wie oben angegeben, weiter behandelt. — Es versteht sich wohl von selbst, dass der beschriebene Weg zur Scheidung auch anwendbar ist, wenn neben den angeführten Metallen zugleich Eisen, Mangan, Kobalt, Zink vorkommen, deren Sulfurete ja ebenfalls unlöslich sind in Schwefelammonium.

Grosse Schwierigkeiten hat die Scheidung des Antimons von den Metallen, welche mit ihm zu ein und derselben Gruppe gehören, deren Schwefelverbindungen nämlich wie Schwefelantimon von Schwefelammonium gelöst werden, wie namentlich Zinn und Arsen.

Die Scheidung des Antimons von Zinn in einer Legirung der beiden Metalle wurde früher, nach Gay-Lussac, auf folgende Weise ausgeführt. Es wurde eine gewogene Menge der Legirung in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, in die Lösung ein Zinnblech gestellt und damit in gelinder Wärme digerirt. Das Antimon wird vollständig durch das Zinn als schwarzes Pulver gefällt, man sammelt dasselbe auf einem Filter, süsst es aus, trocknet und wägt es. Das Zinn ergiebt sich aus dem Verluste. — Befinden sich beide Metalle in Lösung, und kennt man die Gesammtmenge derselben nicht, so kann man, nach H. Rose, die Lösung in zwei Theile theilen, aus dem einen Theile das Antimon durch Zinn, aus dem anderen Theile beide Metalle durch Zink fällen. Es versteht sich, dass man auf gleiche Weise auch einen gemischten, aus Schwefelantimon und Schwefelzinn bestehenden Niederschlag, nachdem derselbe in Salzsäure gelöst worden, analysiren kann. Levol lässt die Legirung der beiden Metalle in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali lösen, aus der Lösung beide Metalle durch Zink fällen, dann starke Salzsäure zusetzen, welche das Zinn löst, das Antimon ungelöst lässt. (Für qualitative Scheidung recht gut.)

Die beste Methode zur Scheidung des Antimons von Zinn verdan-

ken wir H. Rose, und da dieselbe auch anwendbar ist zur Scheidung des Antimons von Arsen, so soll sie in Bezug auf alle drei Metalle hier mitgetheilt werden. Die Metalle müssen zunächst oxydirt werden. Die Oxydation wird vorsichtig durch concentrirte Salpetersäure bewerkstelligt, welche man nach und nach zusetzt. Die oxydirte Masse wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf in einen Silbertiegel geschüttet, das an den Wänden des Gefässes Haftende mit einer verdünnten Lösung von Natronhydrat in den Silbertiegel gespühlt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht und dann mit dem achtfachen Gewichte Natronhydrat geschmolzen. Die erkaltete Masse wird so lange mit heissem Wasser aufgeweicht, bis das Ungelöste ein feines Pulver bildet, die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und darauf so viel Weingeist von 0,830 specif. Gewicht zugesetzt, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Unter öfterem Umrühren lässt man das Ganze 24 Stunden lang stehen, sammelt darauf den Niederschlag von antimonsaurem Natron auf einem Filter, spühlt das Glas mit wässerigem Weingeist, aus 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist, von 0,83 specif. Gewicht aus und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit einer Flüssigkeit aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist, dann mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Wasser und Weingeist und schliesslich mit einer Flüssigkeit aus 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Weingeist aus, bis das Waschwasser, nachdem es mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, nicht im Mindesten mehr durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt wird. Es ist gut, der Waschflüssigkeit einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron zuzusetzen.

Das antimonsaure Natron wird vom Filter mit Wasser abgespühlt und in einer Mischung aus Salzsäure und Weinsäure so lange erwärmt, bis es sich vollständig gelöst hat. Das Filtrum wäscht man mit der Mischung aus. Aus den vereinigten Flüssigkeiten wird, nach Verdünnung, das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Die vom antimonsauren Natron abfiltrirte Flüssigkeit, welche zinnsaures und arsensaures Natron enthält, wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxyd entsteht. Ohne diesen abzufiltriren, leitet man nun durch die Flüssigkeit lange und anhaltend Schwefelwasserstoffgas, wodurch sich der weisse Niederschlag in einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsen umändert. Man lässt das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast vollständig verschwunden ist, und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Die abgelaufene Flüssigkeit wird längere Zeit erhitzt, um den Ueberrest an Schwefelwasserstoff auszutreiben und den grössten Theil des Weingeistes zu verflüchtigen, darauf wird sie mit einer Lösung von schwefliger Säure erhitzt und nunmehr nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch gewöhnlich noch eine geringe Menge von Schwefelarsen gefällt wird, die man dem anderen Niederschlage der Schwefelmetalle nicht beimengt. Diese

Schwefelmetalle werden bei 160° C. getrocknet, dann wird eine gewogene Menge davon in einem Strome Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wie es Seite 503 beschrieben ist, um das Schwefelarsen von dem Schwefelzinn zu trennen. Das Schwefelzinn wird durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt (Seite 503), das Schwefelarsen, auch das durch die zweite Fällung erhaltene, durch Salzsäure und chlorsaures Kali oxydirt und aus der Lösung das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt (Rose's Handbuch).

Ist kein Zinn vorhanden, hat man es nur mit Antimon und Arsen zu thun, so kann ein kürzerer und bequemerer Weg zur Scheidung eingeschlagen werden. Man versetzt die, mittelst Königswasser oder mittelst Salzsäure unter Anwendung von chlorsaurem Kali erhaltene Lösung der beiden Metalle erst mit Weinsäure, hierauf mit einer beträchtlichen Menge von Salmiak und dann mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss. Es darf dadurch kein Niederschlag entstehen, widrigenfalls es an Weinsäure fehlt. Aus der Flüssigkeit fällt man nun das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia, hierauf das Antimon als Schwefelantimon.

Da Schwefelantimon von concentrirter Salzsäure gelöst wird, Schwefelarsen nicht, so lässt sich eine Trennung von Antimon und Arsen auch dadurch erzielen, dass man den durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlag von Schwefelantimon und Schwefelarsen erst in der Kälte, dann in gelinder Wärme mit concentrirter Salzsäure behandelt, bis derselbe rein gelb geworden, bis nämlich alles Schwefelantimon aufgelöst ist. — Auch durch kohlensaures Ammon kann eine, wenigstens annähernd genaue und für qualitative Untersuchungen ausreichende Scheidung der beiden Schwefelmetalle erreicht werden. Schwefelarsen löst sich nämlich in einer Lösung von kohlensaurem Ammon, Schwefelantimon wird nur wenig davon angegriffen.

Bei qualitativen Untersuchungen erhält man Zinn, Antimon und Arsen gemeinschaftlich als Schwefelmetalle, indem man den Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff in der zu untersuchenden sauren Lösung entstanden ist, mit Schwefelammonium digerirt und die so erhaltene Lösung der Sulfosalze von Zinn, Antimon und Arsen mit Salzsäure ansäuert. Digerirt man die abgeschiedenen Schwefelmetalle mit concentrirter Salzsäure, so bleibt gelbes Schwefelarsen ungelöst; aus der verdünnten Lösung fällt Zink das Antimon und Zinn; digerirt man die Fällung mit Salzsäure, so löst sich Zinn und kann dann in der Lösung durch Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff erkannt werden. Das Antimon wird schliesslich in Königswasser gelöst und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff als orangefarbenes Schwefelantimon gefällt. (Vergleiche auch Bloxam über Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen, Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 83, Seite 180 — 214.)

Da das Antimon, wie das Zinn, von Salpetersäure nur oxydirt, nicht gelöst wird, so sollte man meinen, dass sich zur Scheidung des Antimons von den in Salpetersäure löslichen Metallen die Behandlung

mit Salpetersäure eben so gut eigne, wie zur Scheidung des Zinns von solchen Metallen (Seite 360). Dem ist indess nicht so; die durch anhaltende Behandlung des Antimons mit Salpetersäure entstehende Antimonsäure ist nicht so unlöslich in Salpetersäure wie das Zinnoxyd, und es mag auch Schwierigkeit haben, reine Antimonsäure, nicht antimonsaures Antimonoxyd, zu erhalten. Nach H. Rose ist der Weg nur bei Analysen für technische Zwecke anwendbar.

Noch mag schliesslich bemerkt werden, dass Lösungen, welche Chlorantimon enthalten (Oxyd oder Antimonsäure in Salzsäure), niemals durch Verdampfen concentrirt werden dürfen, weil sich dabei stets Chlorantimon verflüchtigt.

Wismuth.

Syn.: Marcasita; Zeichen: Bi (*Bismuthum*). — Aequivalent: 208 oder 2600, wenn das Wismuthoxyd nach der Formel: BiO_3 zusammengesetzt ist (Schneider, durch Oxydation des Metalles mittelst Salpetersäure und Erhitzen, bis Oxyd zurückblieb, Pogg. Annalen, Bd. 82, S. 317; Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 80, S. 204). Berzelius hält, wie beim Antimon und Arsen, 1 Aeq. Wismuth = 2 At. Wismuth, daher, nach ihm, das Atomgewicht nur halb so hoch, die Formel für das Wismuthoxyd: Bi_2O_3.

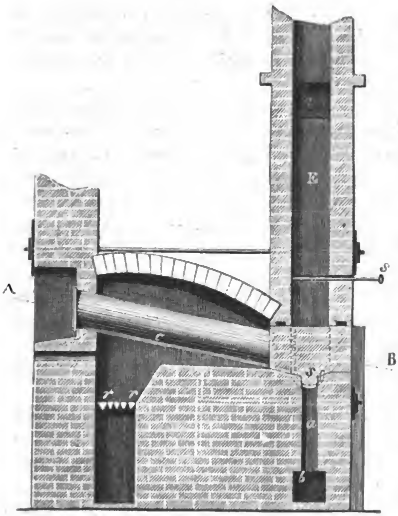
Es ist nicht genau zu ermitteln, wie früh des Wismuths in den Schriften der älteren Chemiker zuerst Erwähnung geschieht, da man das Wort Marcasit für sehr verschiedene glänzende Mineralien brauchte. Als eines metallischen Körpers gedenkt seiner zuerst Basilius Valentinus (im funfzehnten Jahrhundert), Paracelsus führt es als Wisemat, Agricola als Bisemutum an. Es wurde aber selbst später noch oft mit anderen Metallen verwechselt, namentlich mit Antimon, und noch um das Jahr 1700 wurde von Lemery ausgesprochen, dass es in England aus arsenhaltigem Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter bereitet werde. Bergmann lehrte hauptsächlich die Reactionen des Wismuths, als die eines eigenthümlichen Metalles, kennen (Kopp, Geschichte der Chemie).

Das Wismuth gehört zu den nicht häufig vorkommenden Metallen. Es findet sich meistens gediegen, auf Gängen im Urgebirge und Uebergangsgebirge, vorzüglich im Granit und Thonschiefer, mit Kobalt-, Nickel- und Silber-Erzen, so namentlich im sächsischen Erzgebirge. Der Wismuthocher (Wismuthoxyd), der Wismuthglanz (Schwefelwismuth), das Tellurwismuth, das Nadelerz (Schwefelverbindung von Wismuth, Kupfer und Blei) sind selten.

Das Wismuth wird von der Bergart, in welcher das gediegene Wismuth eingewachsen ist, im sächsischen Erzgebirge sehr einfach durch Aussaigern, Ausschmelzen gewonnen. Man erhitzt das Erz, wie es

Fig. 72 zeigt, in gusseisernen Röhren *c*, welche zu vieren neben einander schräg durch einen Ofen gelegt sind, so stark, dass das Wismuth schmilzt und von der Gangart abläuft. Das geschmolzene Metall fliesst durch eine Oeffnung in der Platte, mit welcher das vordere, tiefer liegende Ende der Röhren geschlossen ist, in darunter gestellte Gefässe. Das hintere, höher liegende Ende der Röhren, durch welche man das Erz einträgt und nach dem Absaigern wieder herauskrückt, ist während des Processes durch eine Platte geschlossen. Zwischen den Röhren und zur Seite der beiden äussersten Röhren tritt die Feuerluft, welche die Röhren umspielt hat, in fünf kleine Abzüge, welche nach oben in den gemeinschaftlichen Schornstein *E* münden. Die durch den Luftzug in die Abzüge geführte Asche fällt durch einen unter jedem derselben angebrachten, senkrechten Canal *a* in den horizontalen Sammelraum *b*, aus welchem sie leicht entfernt werden kann.

Fig. 72.



Werden die abgesaigerten oder nicht saigerwürdigen Kobalterze zur Smaltefabrikation benutzt, so sammelt sich beim Schmelzen der Smalte, unter der Kobaltspeise, metallisches Wismuth an (Seite 27), welches man dann auf einer geneigten eisernen Platte absaigert (Mitscherlich).

Das in den Handel kommende Wismuth enthält kleine Mengen von Arsen, Eisen und von anderen Metallen, von denen es zum Theil durch anhaltendes Schmelzen mit etwas Salpeter befreit werden kann. Vollkommen reines Wismuth erhält man durch Reduction des basisch salpetersauren Wismuthoxyds im Kohlentiegel oder mittelst Kohle.

Das Wismuth ist röthlich weiss, stark glänzend, auf dem Bruche ausgezeichnet grossblätterig krystallinisch.

Das specifische Gewicht des reinen Metalls fanden Marchand und Scheerer 9,799 bei 19° C., das des käuflichen Metalls 9,783. Andere Angaben gehen über die Zahl 9,8 hinaus. Durch starken Druck wird, nach Marchand und Scheerer, das specifische Gewicht vermindert (Journ. für prakt. Chem., Bd. 27, S. 193 u. f.).

Im gewöhnlichen Zustande ist das Wismuth sehr spröde, so dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann, vollkommen rein ist es indess ein wenig hämmerbar.

Nach Rudberg erstarrt es nach dem Schmelzen bei 264° C.; es ist also leichter schmelzbar als Blei. Beim Erstarren dehnt es sich beträchtlich aus, wie das Wasser, indem es krystallisirt, (Marx). In sehr hoher Temperatur verdampft es.

Das Wismuth kann sehr leicht in ausgezeichneten Krystallen erhalten werden, indem man das käufliche Metall, unter Umrühren, mit etwas Salpeter mehrere Stunden lang, nämlich so lange schmilzt, bis eine aus dem Tiegel genommene Probe nicht mehr roth oder blau anläuft, sondern gelb erscheint (ein Beweis der Oxydation der fremden Metalle), hierauf die Oberfläche reinigt, auf den Deckel des Tiegels einige Kohlen legt, es so erkalten lässt, und wenn sich eine starre Kruste gebildet hat, diese durchstösst und den noch flüssigen Antheil ausgiesst. Nach dem Zerschlagen des Tiegels und dem Zersägen der Metallmasse findet man die Höhlung derselben mit sehr schönen Krystallen ausgefüllt (Quesneville). Die Krystalle sind Rhomboëder, deren Endkantenwinkel 87° 40′ beträgt (G. Rose, pharm. Centralblatt, 1849, Seite 490). Früher nahm man die Krystalle für Würfel.

An der Luft wird das Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu braungelbem Wismuthoxyd.

Siedende Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure wirken nur wenig darauf; von Salpetersäure aber wird es äusserst leicht oxydirt und aufgelöst.

Die Auflösung in Salpetersäure, durch Verdampfen möglichst von der Säure befreit, giebt beim Verdünnen mit Wasser einen starken, weissen Niederschlag von basischem Salpetersäure-Salz. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalz wenigstens nicht stark blau gefällt werden (Eisen) und nicht mit concentrirter Schwefelsäure einen Niederschlag geben (Blei). Mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, darf die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nicht blau gefärbt sein und, nachdem sie angesäuert worden, durch Blutlaugensalz nicht braunroth gefällt werden (Kupfer). Dampft man die mit Wasser ausgefällte Lösung ein, zuletzt unter Zusatz von Schwefelsäure, um die Salpetersäure zu entfernen, so giebt der Rückstand in dem Apparate von Marsh etwa vorhandenes Arsen zu erkennen. Auch liefert arsenhaltiges Wismuth mit dem doppelten Gewichte Zink zusammengeschmolzen in dem Apparate von Marsh Arsenwasserstoff.

Eine Reinigung des käuflichen Wismuths, besonders auch von dem häufig vorhandenen Arsen, lässt sich durch Schmelzen mit etwas Salpeter oder Schwefelleber (kohlensaurem Natron und Schwefel) bewerkstelligen. Bei dem Schmelzen muss das Metall mit dem Reinigungs-

mittel tüchtig durchgerührt werden, was, nach Mohr, am besten mittelst einer irdenen Pfeife geschieht, deren Kopf in das Metall kommt und als Rührer dient.

Verbindungen des Wismuths.

Die Ansichten über die Constitution der Verbindungen des Wismuths und damit über das Aequivalent oder Atomgewicht desselben sind im Laufe der Zeit mehr als einmal geändert worden. Zuerst nahm Berzelius an, dass das Oxyd des Metalls nach der Formel RO zusammengesetzt sei. Als Dulong und Petit die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme der Körper und ihren Atomgewichten kennen lehrten, musste das Atomgewicht des Wismuths um die Hälfte erhöht und sein Oxyd nach der Formel: R_2O_3 zusammengesetzt gedacht werden. Diese Ansicht hatte bis zu der Zeit Geltung, wo Stromeyer d. J. ein Wismuthsuperoxyd entdeckte, in welchem er $1^1/_2$ Mal so viel Sauerstoff fand, als in dem Oxyde. Bei Annahme der Formel: Bi_2O_3 für das Oxyd wäre die Formel für das Superoxyd Bi_4O_9 geworden; man sah sich daher genöthigt, wiederum zu der Formel: BiO für das Oxyd zurückzukehren, wonach das Superoxyd zu Bi_2O_3 ward. Später wurde von mehreren Seiten erkannt, dass das von Stromeyer analysirte Superoxyd nicht rein gewesen sei und dass überhaupt ein Superoxyd von der angegebenen Zusammensetzung nicht existire. Durch die Untersuchungen von Arppe, Heintz und Schneider ist es nun in der That entschieden, dass man dem Wismuthoxyd am passendsten die Formel: Bi_2O_3 giebt, oder, wenn man keinen Unterschied zwischen Atom und Aequivalent macht, die Formel: BiO_3. Durch diese Formeln für das Oxyd stellt sich das Wismuth neben das Antimon, mit welchem Metalle das Wismuth in chemischer Hinsicht allerdings die meiste Aehnlichkeit zu haben scheint (Heintz, Pogg. Annal. Bd. 63, S. 55. — Arppe, ebendas. Bd. 64, S. 237. — Schneider, ebendas. Bd. 88, S. 45.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff bildet das Wismuth ein Oxydul: BiO_2, ferner das basische Oxyd, das Wismuthoxyd: BiO_3 und die Wismuthsäure: BiO_5. Ausserdem existiren mehrere sogenannte intermediäre Oxyde, das heisst Verbindungen des Oxyds mit der Säure, von denen eine dem antimonsauren Antimonoxyd proportional, nämlich nach der Formel: BiO_3, BiO_5 zusammengesetzt ist.

Wismuthoxydul. Formel: BiO_2. — In 100: Wismuth 92,86, Sauerstoff 7,14. — Wenn man ein Gemisch der schwach sauren Lösungen von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine mässig verdünnte Kalilösung (1 Kali, 16 Wasser) giesst, so dass ein Ueberschuss von Kali

vorhanden bleibt, so fällt Wismuthoxydul als brauner, voluminöser Niederschlag nieder, aus dem sich die geringe Menge Zinnoxyd, welche darin enthalten, durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge bei 40°, bis auf Spuren entfernen lässt.

Das so dargestellte Wismuthoxydul ist schwarzgrau, mehr oder weniger krystallinisch. Es oxydirt sich im feuchten Zustande schnell an der Luft, verglimmt beim Erhitzen zu gelbem Oxyd und verwandelt sich beim Glühen in Kohlensäuregas in ein krystallinisches, hellgraues Pulver, das an der Luft unveränderlich ist. Stärkere Säuren zerlegen es in Oxyd und Metall (Schneider, Pogg. Annal. Bd. 88, S. 45. — Journ. für prakt. Chemie Bd. 58, S. 330). Vogel erhielt durch Digestion von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer Auflösung von Zinnchlorür ein schwarzes zinnhaltiges Pulver, das in der Wärme von Salzsäure aufgelöst wurde und an der Luft wie Zunder zu Oxyd verbrannte.

Behandelt man Wismuthoxyd mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr einige Zeit lang in der Reductionsflamme, so entsteht ein farbloses Glas, das beim Erkalten schwarz wird. Dies Verhalten gleicht dem Verhalten des Kupferoxyduls und lässt auf Bildung von Wismuthoxydul schliessen.

Wismuthoxyd. Formel: BiO_3. Aequivalent: 232 oder 2900. — In 100: Wismuth 89,65, Sauerstoff 10,34.

In der Glühhitze verbrennt das Wismuth zu gelbem Wismuthoxyd; es giebt deshalb, auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, einen gelben Beschlag, wie das Blei.

Sehr rein erhält man das Oxyd durch Zersetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds in höherer Temperatur. Man erhitzt das basische Salz, am besten in einem Platinschälchen unter Umrühren, bis nicht mehr salpetrige Dämpfe entweichen. Es bleibt so als ein hellgelbes Pulver zurück *). Steigert man die Temperatur zu hoch, wie es meist beim Erhitzen in einem Tiegel nicht zu vermeiden, so schmilzt das Oxyd zu einer braunen Masse, die beim Erkalten gelb wird.

Tröpfelt man eine Salpetersäure-Lösung von Wismuth in mässig starke Kalilauge oder Natronlauge, so scheidet sich weisses Wismuthoxydhydrat aus, das bei 100° C. getrocknet nach der Formel: BiO_3, HO zusammengesetzt ist (Arppe). Erhitzt man das gefällte Hydrat in der alkalischen Flüssigkeit bis zum Sieden, so ändert es sich in gelbes wasserfreies Oxyd um, das so meistens in kleinen glänzenden Nadeln auftritt.

Das Wismuthoxyd bildet mit den Säuren die Wismuthoxydsalze, welche farblos sind, wenn die Säure ungefärbt ist. Das Salpetersäure-

---

*) Ich weiss nicht, ob die ausserordentliche Empfindlichkeit des so erhaltenen Oxyds gegen Licht schon aufgefallen ist. Ich habe in meiner Sammlung auf diese Weise bereitetes Oxyd, das gegen Licht geschützt aufbewahrt werden muss, weil es am Lichte ausnehmend leicht und schnell dunkel wird.

und Schwefelsäure-Salz, so wie das Wismuthchlorid, welche sich in einer geringen Menge Wasser, besonders bei dem Vorhandensein von etwas freier Säure auflösen, werden durch viel Wasser zersetzt, indem basische Salze niederfallen und Säure frei wird. Dies Verhalten deutet auf eine sehr geringe Verwandtschaft des Oxyds zu den Säuren; das Wasser nämlich, welches als Base wirkt, scheidet schon Oxyd von der Säure ab. Die freie Säure hält einen Theil des Oxyds in Lösung zurück.

Eine unter Zusatz einer hinreichenden Menge von Säure bereitete Auflösung der Wismuthoxydsalze verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen sie weiss; der entstandene Niederschlag, resp. von Oxydhydrat und kohlensaurem Wismuthoxyd löst sich in Kalilauge nicht auf (Unterschied von Bleioxyd).

Blutlaugensalz erzeugt darin einen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelwismuth.

Jodkalium giebt einen gelbbraunen, nach längerer Zeit und auf Zusatz von Wasser gelbroth werdenden Niederschlag.

Chromsaures Kali fällt sie gelb.

Kohlensaurer Baryt scheidet daraus alles Wismuthoxyd ab, selbst in Kälte.

Man erkennt, dass das Wismuthoxyd in seinen Auflösungen sehr viel Aehnlichkeit mit dem Bleioxyd hat; indess wird es durch das Verhalten gegen Kalilauge und gegen Schwefelsäure (welche die Lösung des Bleioxyds, nicht aber die des Wismuths fällt) leicht unterschieden. Da Wismuthchlorid in Weingeist löslich ist, so wird eine salzsäurehaltige Wismuthlösung nicht durch Weingeist gefällt, wie es der Fall ist mit einer Bleilösung. Auch ist das Verhalten der durch Abdampfen von dem Säureüberschusse befreiten Lösungen gegen Wasser hinreichend charakteristisch.

Wismuthsäure. Formel: BiO_5. — In 100: Wismuth 84,2, Sauerstoff 15,8.

Wenn man zu Wismuthoxyd, welches durch Kochen des Hydrats mit Kali dargestellt worden ist, eine äusserst concentrirte Auflösung von Aetzkali im grossen Uebermaasse zugiesst und in diese Mischung, unter fortwährendem raschen Kochen derselben, einen Strom Chlorgas leitet, so nimmt das Oxyd sehr bald eine schön rothe Farbe an und senkt sich dabei als schweres Pulver zu Boden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei ebenfalls roth. Der so entstandene rothe Körper ist im Wesentlichen eine Verbindung von wismuthsaurem Kali mit Wismuthsäurehydrat (siehe unten), und kann, nach dem Aussüssen, durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und Auswaschen mit kochendem Wasser von dem Kali und dem beigemengten Oxyde befreit werden, wo dann Wismuthsäurehydrat, der Formel: BiO_5, HO entsprechend, als rothes Pulver

zurückbleibt. Da dies Hydrat durch Salpetersäure zerlegt wird (siehe unten), so ist es schwierig, bei der Digestion mit dieser Säure den Punkt zu treffen, wo das rothe Pulver aus reinem Säurehydrat besteht. Kocht man das Hydrat mit Kalilauge, so löst sich davon nur etwas mit rother Farbe auf, wahrscheinlich als neutrales Salz; was ungelöst bleibt, ist saures Salz, denn Arppe fand dafür die Formel: $KaO, BiO_5 + HO, BiO_5$.

Die Wismuthsäure kann auch wasserfrei erhalten werden, und sie bildet sich unter denselben Umständen, wie die wasserhaltige Säure, nur muss die Kalilösung nicht in so grossem Ueberschusse vorhanden sein. Sie ist braun und verbindet sich nicht mit Kali. Beim Erhitzen giebt sie Sauerstoff, unter öfterer Farbenveränderung, indem sogenannte intermediäre Oxydationsstufen entstehen. Auch bei Einwirkung von Salpetersäure werden solche erhalten.

Wenn die Lösung eines Wismuthoxydsalzes, z. B. von salpetersaurem Wismuth oder Chlorwismuth, freies Chlor enthält, so entsteht darin durch Kali nicht ein weisser, sondern ein gelber Niederschlag, das Hydrat einer intermediären Oxydationsstufe, das aber nicht frei von Chlor zu erhalten ist. Kocht man dasselbe mit Kalilauge, so verwandelt es sich in eine braune wasserfreie Verbindung, welche, nach Arppe, der Formel: $3 BiO_3, BiO_5$ entspricht. Wird das gelbe Hydrat mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kali, die stark alkalisch ist, gekocht, so nimmt es die braune Farbe des Bleisuperoxyds an, indem es sich höher oxydirt. Arppe fand die so gebildete Verbindung, abgesehen von einem unwesentlichen Wassergehalte, nach der Formel: BiO_3, BiO_5 zusammengesetzt. Sie stellt also, wie man sieht, die dem antimonsauren Antimonoxyd entsprechende Verbindung dar, und die einfachste, aus der procentischen Zusammensetzung abgeleitete Formel ist BiO_4 oder BiO_2, wenn $Bi = 104$. Arppe nennt die Verbindung in der That Wismuthsuperoxyd. Sie enthält 13 Proc. Sauerstoff und giebt beim Erhitzen 3,3 Proc. davon aus.

Heintz giebt an, auf dem Wege, welcher, nach Arppe, zu dem Wismuthsäurehydrat führt, zu diesem braunen Oxyde gekommen zu sein (Pogg. Annal. Bd. 63, S. 62), und Fremy erhielt dasselbe durch Glühen von Wismuthoxyd mit Aetzkali oder mit Aetzkali und chlorsaurem Kali im Silbertiegel — wobei unter Absorption von Sauerstoff eine gelbe Masse entstand — und anhaltendes Kochen dieser Masse mit Wasser. Heintz nennt es Superoxyd, Fremy aber Wismuthsäure. Es löst sich in Sauerstoffsäuren unter Freiwerden von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor.

Es ist schon oben angeführt, dass das Wismuthsäurehydrat Arppe's durch Behandlung mit Salpetersäure Zersetzung erleide. Kocht man es längere Zeit mit dieser Säure, so verliert es die rothe Farbe und wird in eine orangegelbe, der Formel: $BiO_3, 3 BiO_5 + 4 HO$ entsprechende Verbindung umgewandelt.

Wenn man aber die wasserfreie Wismuthsäure Arppe's mit Sal-

petersäure kocht, so entsteht daraus ein grünes Oxyd, das wahrscheinlich nach der Formel: BiO_3, 3 BiO_5 zusammengesetzt ist. Dadurch unterscheidet sich die Wismuthsäure von den anderen Oxyden des Wismuths.

Man erkennt aus dem Mitgetheilten, dass die Oxydationsstufen des Wismuths wiederholter Untersuchungen bedürfen.

Verbindungen mit Schwefel.

Es ist mit Sicherheit nur eine einzige Schweflungsstufe des Wismuths gekannt, nämlich das dem Oxyde entsprechende Wismuthtersulfuret oder Dreifach-Schwefelwismuth: BiS_3. Die Verbindung BiS_2, welche Werther erhalten zu haben glaubte (Journal für prakt. Chemie Bd. 27, S. 65), hat sich als ein Gemenge von Dreifach-Schwefelwismuth und metallischem Wismuth erwiesen (Journal für prakt. Chemie Bd. 62, S. 87 und 89).

Wismuthtersulfuret, Dreifach-Schwefelwismuth: BiS_3 (Wismuthsesquisulfuret: Bi_2S_3). — In 100: Wismuth 81,25, Schwefel 18,75. — Der Wismuthglanz ist dies Sulfuret. Es krystallisirt in geraden rhombischen, an den Kanten abgestumpften Prismen (zwei und zweigliedrig), deren specif. Gewicht 6,5 ist.

Durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Schwefel in dem entsprechenden Verhältnisse erhält man das Sulfuret als eine bleigraue, blättrig krystallinische Masse. Man muss das Zusammenschmelzen des Products mit Schwefel wiederholen, um jede Einmengung von metallischem Wismuth zu beseitigen.

Aus der Lösung eines Wismuthsalzes fällt Schwefelwasserstoff das Sulfuret als einen schwarzen Niederschlag.

Das Wismuthtersulfuret entlässt in höherer Temperatur den Schwefel fast vollständig und schmilzt mit Wismuth in jedem Verhältnisse zusammen. Aus diesem Gemenge können Krystalle von der Form des Wismuthglanzes erhalten werden, welche ebenfalls aus Tersulfuret und Wismuth bestehen, die man früher für ein Bissulfuret nahm (a. a. O.)

Verbindungen mit den Halogenen.

Nur eine einzige Verbindung des Wismuths mit Chlor ist gekannt, das Wismuthchlorid: $BiCl_3$.

Wismuthchlorid. Formel: $BiCl_3$. — In 100: Wismuth 66,7, Chlor 33,3.

Das Wismuthchlorid ist flüchtig wie das Antimonchlorid. Es bildet sich beim Erhitzen von Wismuth in trocknem Chlorgase in einer Retorte, und wenn man 1 Thl. gepulvertes Wismuth mit 2 Thln. Quecksilberchlorid in einer Retorte erhitzt.

Löst man Wismuthoxyd in Salzsäure und verdampft man die Lö-

sung, so schiessen zerfliessliche Krystalle an, die sich, nach Heintz nicht von der Mutterlauge trennen lassen. Sie enthalten, nach Arppe, 2 Aeq. Wasser. Verdampft man die Lösung nachher an der Luft, so entweicht mit dem Wasser stets etwas Salzsäure; erhitzt man den Rückstand in einer Retorte, so destillirt, nachdem alles Wasser weggegangen, das wasserfreie Chlorid über.

Das wasserfreie Chlorid ist eine grauweisse Masse (Wismuthbutter), die schon bei mässigem Erwärmen schmilzt. Es löst sich in Weingeist, zerfliesst an der Luft und wird durch Wasser wie das Antimonchlorid zersetzt.

Es sind mehrere basische Chloride des Wismuths gekannt. Giesst man eine Auflösung von Wismuthchlorid in salzsäurehaltigem Wasser, also z. B. eine Auflösung von Wismuthoxyd in Salzsäure, oder eine Auflösung von Wismuth in Salpetersalzsäure, in Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz als blendend weisses Pulver oder als glänzende Schuppen aus, das früher unter dem Namen *Blanc d'Espagne* (Schminkweiss) oder *Blanc de Perle* (Perlweiss) als Schminke benutzt wurde. Man erhält es auch durch Eintröpfeln der Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine verdünnte Kochsalzlösung. Nach den Untersuchungen von Jacquelain und Arppe ist es bei 100° nach der Formel: $BiCl_3, 2\,BiO_3$ zusammengesetzt (Bisoxychlorid, zweifach basisches Salz). Nach Heintz enthält es 1 Aeq. Wasser, nach Phillips 3 Aeq. Wasser. — Wird dies basische Salz erhitzt, so verflüchtigt sich Chlorid und es bleibt ein überbasisches Salz, $BiCl_3, 6\,BiO_3$, zurück (Arppe).

Mit den Chlorüren der Alkalimetalle bildet das Wismuthchlorid Doppelchloride, die von Jacquelain und Arppe untersucht sind.

Kalium-Wismuthchlorid. Löst man 3 Aeq. Chlorkalium und 2 Aeq. Wismuthoxyd in Salzsäure und verdampft man die Lösung zur Krystallisation, so entstehen rhombische Tafeln von $2\,KaCl, BiCl_3$, nimmt man 2 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Wismuthoxyd, so bildet sich das Salz $3\,KaCl, BiCl_3$ (Arppe). Jacquelain erhielt ein Salz $2\,KaCl, BiCl_3 + 5\,HO$ in Rhombenoctaëdern.

Natrium-Wismuthchlorid. Arppe erhielt durch Auflösen von 3 Aeq. Chlornatrium und 2 Aeq. Wismuthoxyd in Salzsäure und Abdampfen, sechsseitige Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung, der Formel: $2\,KaCl, BiCl_3 + 2\,HO$ entsprechend. Jacquelain bekam gestreifte Prismen des Salzes: $2\,KaCl, BiCl_3 + 6\,HO$.

Ammonium-Wismuthchlorid. Aus einer Auflösung, welche 3 Aeq. Chlorammonium und 1 Aeq. Wismuthchlorid enthielt, bildeten sich tafelförmige rhombische Krystalle von $3\,AmCl, BiCl_3$ (Arppe). Jacquelain erhielt die Verbindung $2\,AmCl, BiCl_3$ in sechsseitigen Prismen, deren Grundform das Dodekaëder war.

Wismuthbromid, $BiBr_3$. — Das Wismuthbromid lässt sich durch Erhitzen von gepulvertem Wismuth mit flüssigem Brom oder in Bromdampf erhalten. Es schmilzt bei 200° zu einer rothen Flüssigkeit und

ist nach dem Erkalten und Erstarren stahlgrau, dem Jod ähnlich. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und wird gelb; grössere Mengen Wasser scheiden basisches Bromid ab und es bleibt fast reine Bromwasserstoffsäure in Lösung.

Wismuthjodid, BiJ_3. — Erhitzt man ein Gemenge aus gepulvertem Wismuth und Jod in einem Strome Kohlensäuregas, so tritt erst Joddampf auf, dann ein rothbrauner Dampf, der sich zu grünen, metallglänzenden Flittern verdichtet, welche das Jodid sind. Beimengung von Jod lässt sich leicht durch gelindes Erwärmen fortschaffen. Es ist luftbeständig. Von vielem Wasser wird es unter Ausscheidung eines ziegelrothen basischen Salzes zersetzt, und das Wasser enthält fast nur Jodwasserstoffsäure. Daraus erklärt sich das Verhalten der Wismuthlösungen gegen die Lösung von Jodkalium (Seite 623). — Um das Jodid auf nassem Wege zu erhalten, muss man eine etwas verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine Auflösung von Jodkalium tröpfeln, den entstandenen braunen Niederschlag von Jodid, dem etwas basisch salpetersaures Wismuthoxyd beigemengt ist, in Jodwasserstoffsäure lösen und diese Lösung mit etwas Wasser verdünnen, wo sich dann das Jodid rein ausscheidet. Durch viel Wasser wird es, wie angegeben, zerlegt.

Das rothe basische Jodid, welches Wasser aus dem Jodid abscheidet, ist nach der Formel: $BiJ_3, 2\,BiO_3$ zusammengesetzt, entspricht also dem basischen Chloride. — Die Lösung des Jodids in Jodwasserstoffsäure liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure Rhombenoctaëder eines sauren Jodids: $HJ, BiJ_3 + 8\,HO$, das an der Luft raucht.

Kalium-Wismuthjodid. — Durch Auflösen von Wismuthjodid in Jodkaliumlösung und Abdampfen erhielt Arppe die Verbindung: $2\,KaJ, BiJ_3 + 4\,HO$; durch Vermischen einer Auflösung des sauren Jodids mit Jodkalium und Abdampfen kleine schwarze Krystalle, muthmaasslich: $4\,KaJ, BiJ_3 + HJ$ oder $(2\,KaJ, BiJ_3) + (2\,KaJ, HJ)$. Diese letzteren geben in der Wärme Jodwasserstoffsäure ab und lassen die Verbindung: $4\,KaJ, BiJ_3$ als einen rothen Körper zurück. In einer geringen Menge Wasser sind beide Salze löslich, mehr Wasser scheidet daraus braunes Jodid ab, das durch noch grössere Mengen von Wasser in rothes basisches Salz und Jodwasserstoffsäure zerfällt.

Wismuthfluorid, $BiFl_3$. — In Wasser löslich; beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich als weisses Pulver ab (Berzelius).

Wismuth-Eisencyanür und Wismuth-Eisencyanid. — In der Lösung der Wismuthoxydsalze entsteht durch Kalium-Eisencyanür ein weisser, durch Kalium-Eisencyanid ein gelbbrauner Niederschlag.

Wismuthrhodanid, $BiRn_3$ oder $Bi(C_2NS_2)_3$. — Wismuthoxydhydrat löst sich in Rhodanwasserstoffsäure. Die orangefarbene, von dem sich ausscheidenden basischen Salze: $BiRn_3, 4\,BiO_3 + 6\,HO$, abfiltrirte Lösung giebt beim Eindampfen das wasserfreie Rhodanid als orangefarbenes Pulver. Sowohl dies als auch das basische Salz werden durch

Wasser zerlegt, indem sich Oxydhydrat ausscheidet und Rhodanwasserstoffsäure in Lösung geht.

Sauerstoffsalze des Wismuthoxyds.

Schwefelsaures Wismuthoxyd. — Die Verbindungen des Wismuthoxyds mit Schwefelsäure sind von Heintz studirt. Durch Auflösen von Wismuthoxyd in Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung und vorsichtiges gelindes Erhitzen des Rückstandes, bis derselbe gelb geworden, resultirt das basische Salz: BiO_3, SO_3. Es ist nach dem Erkalten weiss, unlöslich in Wasser, aber löslich in Salpetersäure und Schwefelsäure. Es entlässt in höherer Temperatur leicht allmälig die Schwefelsäure und ist deshalb schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ein anderes, weniger basisches Salz konnte aus Wismuthoxyd und Schwefelsäure nicht erhalten werden.

Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure Schwefelsäure, so scheiden sich zarte mikroskopische Nadeln des ebenfalls basischen Salzes: $BiO_3, 2SO_3 + 3HO$ aus, welche von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit werden müssen, da sie durch Wasser Zersetzung erleiden. Wasser scheidet nämlich das basische Salz: $BiO_3, SO_3 + 2HO$ ab, also dasselbe Salz, welches wasserfrei schon besprochen ist. Durch fortgesetztes Auswaschen wird ihm noch mehr Schwefelsäure entzogen.

Ein neutrales schwefelsaures Wismuthoxyd liess sich isolirt nicht erhalten, wohl aber in Verbindung mit schwefelsaurem Kali in dem Salze: $3KaO, SO_3 + BiO_3, 3SO_3$. Das Salz scheidet sich als ein krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einem Uebermaasse einer Lösung von neutralem oder saurem schwefelsaurem Kali vermischt. Es muss durch Pressen oder Auflegen auf gebranntem Thon von der Mutterlauge befreit werden, da es durch Wasser Zersetzung erleidet.

Salpetersaures Wismuthoxyd. — Gepulvertes Wismuth löst sich bei allmäligem Eintragen in Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gewicht sehr leicht. War das Metall gereinigt, so ist die Lösung vollkommen klar, hatte man nicht gereinigtes Metall angewandt, so ist sie von einem ausgeschiedenen schwarzen Pulver getrübt. Die, wenn nöthig, decanthirte oder durch Asbest oder grobes Glaspulver filtrirte Lösung (Papier wird davon zerfressen, wenn man sie nicht vorher mit etwas Wasser verdünnt hat, welche Verdünnung sie aber nur bei Ueberschuss von Säure verträgt) liefert beim Abdampfen grosse Krystalle von neutralem Salze, der Formel: $BiO_3, 3NO_5 + 9HO$ entsprechend, und danach in 100 enthaltend: Wismuthoxyd 48,84, Salpetersäure 34,10, Wasser 17,06. Auch beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung von Wismuth in concentrirter Salpetersäure schiesst dies Salz an. Es ist höchst ätzend, zerfliesst sehr leicht, schon bei gelindem Erwärmen,

in dem Krystallwasser und entlässt schon bei 80° C. Salpetersäure und Wasser, so dass basisches Salz zurückbleibt, nach Graham das Salz: $BiO_3, NO_5 + HO$, welches dann eine Temperatur von 260° C. verträgt, ohne weitere Zersetzung zu erleiden.

Basisches salpetersaures Wismuthoxyd und *Bismuthum nitricum praecipitatum* (*Magisterium Bismuthi; Bismuth. hydrico-nitricum Pharm. Bor.*). — Wie alle neutralen auflöslichen Wismuthsalze wird auch das salpetersaure Wismuthoxyd durch Wasser zerlegt, welches sich mit der Säure vereinigt und das Oxyd in Verbindung mit einem Theile der Säure als basisches Salz abscheidet. Ein solches basisches Salz ist officinell unter dem Namen: *Bismuthum nitricum praecipitatum* (*Magisterium Bismuthi* u. a.). Viele Chemiker haben sich mit der Untersuchung desselben beschäftigt und Methoden zu dessen Bereitung angegeben, so namentlich Phillips, Duflos, Herberger, Ullgren, Dulk und neuerlichst Becker und Janssen (Archiv für Pharmacie Bd. 55, S. 31 und 129, Bd. 68, S. 1 und 129). Die Verschiedenheit der Resultate dieser Untersuchungen, in Rücksicht auf Beschaffenheit und Zusammensetzung des Präparats, erklärt sich daraus, dass ganz verschiedene basische Salze entstehen; je nachdem man kaltes oder heisses Wasser zur Zersetzung des neutralen Salzes oder der Lösung des Wismuths in Salpetersäure anwendet, das ausgeschiedene Salz längere oder kürzere Zeit mit der über demselben stehenden sauren Flüssigkeit in Berührung lässt und das Aussüssen längere oder kürzere Zeit fortsetzt. Der Apotheker hat daher bei Darstellung des Präparats genau die Vorschrift der Landespharmacopoe zu befolgen.

Giesst man die Salpetersäure-Lösung des Wismuths oder die unter Zusatz von Salpetersäure bewirkte Lösung des krystallisirten neutralen Salpetersäure-Salzes oder das mit Wasser zu einem Brei zerriebene neutrale Salz in kaltes Wasser, so entsteht ein käsiger Niederschlag, welcher sich bald in zarte, perlmutterglänzende Schuppen verwandelt. Diese, schnell von der Flüssigkeit getrennt (durch Decanthiren), auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Auflegen auf Fliesspapier oder Pressen von der Mutterlauge befreit oder doch nur wenig ausgewaschen, stellen getrocknet ein lockeres weisses Präparat dar, drittelsaures Salz, der Formel: $BiO_3, NO_5 + 2HO$ entsprechend und danach in 100 enthaltend: Wismuthoxyd 76,30, Salpetersäure 17,76, Wasser 5,94. Neutralisirt man die von dem Salze abgegebene Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon, so bilden sich von Neuem dieselben Schuppen, nur meistens grösser und glänzender. Dasselbe Salz ist es auch, welches sich nicht selten bei dem Auflösen von Wismuth in Salpetersäure ausscheidet, wenn es an Salpetersäure fehlt. Bei 110° C. getrocknet, entlässt das Salz 1 Aeq. Wasser, so dass das Salz: $BiO_3, NO_5 + HO$ zurückbleibt, welches in 100 enthält: Wismuthoxyd 78,6, Salpetersäure 18,3, Wasser 3,1 (Heintz).

Janssen, welcher nur die Existenz eines einzigen basischen sal-

petersauren Wismuthoxyds annimmt, des fünftelsauren Salzes: $5\,BiO_3, 3\,NO_5 + 6\,HO$ *), alle übrigen basischen Salze für Verbindungen dieses Salzes mit dem neutralen Salze hält, giebt danach dem drittelsauren Salze die Formel: $([5\,BiO_3, 3\,NO_5 + 6\,HO] + [BiO_3, 3\,NO_5]) + 6\,HO$. Er glaubt die Existenz von verschiedenen basischen Salpetersäure-Salzen des Wismuthoxyds, das ist von verschiedenen Verbindungen des neutralen Salzes mit Oxydhydrat, deshalb nicht zugeben zu können, weil man dann genöthigt ist, in demselben ein Wismuthoxydhydrat von verschiedenem Wassergehalte anzunehmen, und weil dieselben beim Erhitzen das Wasser oft nur theilweise entlassen (a. a. O. S. 24).

Bleibt das vorige Salz längere Zeit mit der sauren Flüssigkeit in Berührung, so ändert es sich allmälig in das Salz: $5\,BiO_3, 4\,NO_5 + 9\,HO$ um ($^4/_{15}$ saures Salz: in 100: Wismuth 79,6, Salpetersäure 14,8, Wasser 5,4), welches aus grösseren und dickeren Prismen besteht, daher ein geringeres Volumen einnimmt, wodurch es erscheint, als verschwände ein Theil des Niederschlags. Am raschesten erfolgt die Umsetzung bei 40 bis 45° C.; will man daher dieselbe schnell erreichen, so wendet man zur Zersetzung der Wismuthlösung oder des neutralen Salzes Wasser von dieser Temperatur an, giesst die Flüssigkeit, nachdem sie 24 Stunden über dem Niederschlage gestanden, zu $^3/_4$ ab und ersetzt sie durch eine gleiche Menge Wasser von 50° C. Sobald dann die Trübung nach mehreren Stunden verschwunden ist, ist auch die Umwandlung vollständig erfolgt, man sammelt dann das Salz auf einem Filter und wäscht es mit kaltem Wasser aus.

Nach Becker (a. a. O. S. 148) ist das so gewonnene Präparat das wahre *Magisterium Bismuthi* der älteren Chemiker und Pharmaceuten. Man erhält 45 bis 55 Proc. vom Gewichte des neutralen Salzes und 100 bis 110 Proc. vom Gewichte des angewandten Wismuths eines Präparats, das zerrieben ein lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes, blendend weisses Pulver darstellt.

Wenn man das vorige Salz nicht rasch von der Flüssigkeit trennt und es längere Zeit auf dem Filter aussüsst, so erfolgt die theilweise Umwandlung desselben in dieses Salz, und die Menge jenes Salzes vermindert sich scheinbar auf dem Filter immer mehr und mehr in Folge der Bildung grösserer Prismen, eine Umsetzung, welche sich mittelst des Mikroskopes verfolgen lässt. Je weiter diese Umsetzung vorgeschritten ist und je langsamer dieselbe stattfindet (die Prismen werden dann grösser), desto weniger locker und leicht wird das Präparat erhalten; daher die verschiedenen Angaben über die Beschaffenheit des *Bismuthum nitricum praecipitatum*.

Giesst man Wismuthlösung in Wasser nur so lange, als der anfangs

---

*) Janssen giebt dem Wismuthoxyd die Formel: BiO, schreibt also die Formel für dies basische Salz: $5\,BiO, NO_5 + 2\,HO$.

entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, so scheiden sich aus dieser Flüssigkeit sehr bald kleine glänzende Prismen unseres Salzes aus.

Anhaltende Behandlung mit Wasser, besonders mit heissem, zerlegt das Salz, es löst Säure und neutrales Salz und es bleiben noch basischere Salze.

Janssen giebt dem eben besprochenen Salze die Formel: $11 BiO_3$ $9 No_5 + 21 HO$, hält es nämlich für die Verbindungen von 2 Aeq. fünftelsaurem Salze mit 1 Aeq. neutralem Salze: $[2 (5 Bi O_3, 3 NO_5 + 6 HO) + (Bi O_3, 3 NO_5)] + 9 HO$. Bei etwas höherer Temperatur dargestellt (60 — 80° C.) enthält es, nach ihm, wahrscheinlich nur 6 Aeq. Krystallwasser, und mit siedendem Wasser bereitet nur 3 Aeq. (siehe unten).

Behandelt man das schuppige, drittelsaure Salz: $Bi O_3, NO_5 + 2 HO$, wenn es von aller anhängenden Lauge befreit ist, mit Wasser in reichlicher Menge, so löst es sich bis auf eine Trübung, aber bald erfolgt dann die Ablagerung des basischen fünftelsauren Salzes: $5 Bi O_3, 3 NO_5 + 8 HO$ (in 100: Wismuthoxyd 83,20, Salpetersäure 11,62, Wasser 5,16), das schwierig von der Flüssigkeit zu trennen ist, keine krystallinische Beschaffenheit zeigt und getrocknet ein zwar nicht lockeres, aber äusserst zartes Pulver darstellt. Wahrscheinlich identisch mit diesem Salze ist das basische Salz, welches man erhält, wenn man das neutrale Salz mit den 24fachen Gewichte Wasser zerrührt und dann so lange eine höchst verdünnte Natronlauge hinzufügt, bis die Flüssigkeit kaum noch Lackmuspapier röthet. Janssen giebt demselben indess nur 6 Aeq. Wasser (in 100: Wismuthoxyd 84,3, Salpetersäure 11,8, Wasser 3,9) und hält es, wie schon oben gesagt, für das einzige basische Salpetersäure-Salz des Wismuthoxyds, das immer entstehe, wenn man bei der Zersetzung des neutralen Salzes mit Wasser die freigewordene Salpetersäure beseitige, während, die Säure nicht neutralisirt, andere Verbindungen dieses basischen Salzes mit neutralem Salze sich bilden, die anderen sogenannten basischen Salze.

Man erkennt aus dem Mitgetheilten, dass ein mittelst kalten Wassers bereitetes *Magisterium Bismuthi* ein Gemenge von allen drei vorstehend besprochenen Salzen darstellen kann (Becker). Nach den Angaben Anderer ändert sich der durch kaltes Wasser hervorgebrachte Niederschlag von drittelsaurem Salze durch Auswaschen in viertelsaures Salz, fünftelsaures Salz und dann in noch basischeres Salz um, so dass zuletzt reines oder fast reines Wismuthoxydhydrat zurückbleiben kann.

Zersetzt man die Wismuthauflösung oder das neutrale krystallisirte Salz mit Wasser, dessen Temperatur höher als 50° C. ist, so scheidet sich, nach Becker, das basische ($^5/_{18}$ saure) Salz: $6 Bi O_3, 5 NO_5 + 9 HO$ aus (in 100: Wismuthoxyd 79,86, Salpetersäure 15,50, Wasser 4,64), das getrocknet ein weisses sehr lockeres Pulver bildet. Janssen hält das so entstehende Salz für das dem früher erwähnten *Magisterium Bismuthi* analoge Salz mit nur 3 Aeq. Krystallwasser, für $11 Bi O_3$, $9 NO_5 + 15 HO$, das ist für $[2 (5 Bi O_3, 3 NO^5 + 6 HO) + (Bi O_3, 3 NO_5)]$

$+ 3 HO$ (in 100: Wismuthoxyd 80,4, Salpetersäure 15,3, Wasser 4,3). Dies Salz wird aber weit schneller als das oben erwähnte Magisterium der älteren Pharmaceuten zersetzt; das Waschwasser reagirt beim Auswaschen lange Zeit sauer, und hört die saure Reaction auf, so findet sich das Salz auf dem Filter in ungleich grössere Prismen verwandelt und giebt dann getrocknet ein schweres Pulver. Dieses Zersetzungsproduct ist viertelsaures Salz: $4 BiO_3, 3 NO_5 + 9 HO$ (in 100: Wismuthoxyd 79,2, Salpetersäure 13,8, Wasser 7,0) nach Janssen: $[3 (5 BiO_3, 3 NO_5 + 6 HO) + (BiO_3\, 3 NO_5)] + 12 HO$ (in 100: Wismuthoxyd 80,17, Salpetersäure 14,0, Wasser 5,83).

Es war Duflos, welcher zuerst das heisse Wasser zur Darstellung des *Bismuthum nitricum praec.* und die Anwendung des krystallisirten neutralen Salzes, anstatt der Wismuthauflösung, empfahl, und die neueren Pharmacopoeen haben im Allgemeinen diese Darstellungsweise angenommen. Die preussische Pharmacopoe lässt 1 Theil der sorgfältig zerriebenen Krystalle des neutralen Salzes mit 4 Theilen Wasser anreiben, die Flüssigkeit in 21 Thle. heisses destillirtes Wasser giessen und gut umrühren. Der entstandene Niederschlag soll dann sogleich auf einen Filter gesammelt, nicht zu viel ausgesüsst und ohne Anwendung von Wärme getrocknet werden. Es resultiren ohngefähr 45 Procent vom Gewichte des neutralen Salzes oder das gleiche Gewicht des angewandten Wismuths an Präparat. So bereitet wird dasselbe, nach Becker, vorzugsweise aus dem $^{5}/_{18}$ sauren Salze bestehen. Duflos liess den Niederschlag zuerst durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und dann noch auf dem Filter einigemal aussüssen, wonach das Präparat im Wesentlichen viertelsaures Salz sein wird, wie es auch Duflos angiebt.

Man erkennt, dass es, wie schon oben bemerkt, unerlässlich ist, das *Bismuthum nitricum praec.* der Officinen genau nach der Vorschrift der Landespharmacopoe zu bereiten. Es muss auf der Kohle vor dem Löthrohr vollständig reducirt werden (erdige Beimengungen), ohne dabei starken Rauch zu geben (Chlorid). Von Salpetersäure muss es ohne Aufbrausen (Kohlensäure) vollständig gelöst werden und diese Lösung darf, vorsichtig verdünnt, weder durch Silbersalz- noch durch Barytsalz-Lösung getrübt werden (Chlorid, Schwefelsäure-Salz). Die Lösung in Salzsäure darf auch nicht durch Weingeist gefällt werden, oder der entstandene Niederschlag muss doch auf Zusatz von Salzsäure verschwinden, und sie darf nicht auf vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure Trübung erleiden (Blei). Zur Prüfung auf Arsen wird man das Präparat am besten durch Schwefelsäure zersetzen (die Salpetersäure austreiben) und den Rückstand nach dem Verfahren von Marsh behandeln. Schwefelammonium wird aus dem arsenhaltigen Präparate Schwefelarsen ausziehen, die Lösung lässt dies dann auf Zusatz einer Säure fallen, wonach es weiter zu untersuchen ist.

Kohlensaures Wismuthoxyd. Wird eine möglichst neutrale Lösung eines Wismuthoxydsalzes kalt oder heiss durch neutrales kohlen-

saures Alkali gefällt, so ist der weisse Niederschlag basisches (drittelsaures) wasserfreies kohlensaures Wismuthoxyd: BiO_3, CO_2 (Heintz, Lefort); wendet man aber bei der Fällung zweifach kohlensaures Alkali an, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von BiO_3, $CO_2 + HO$, also von wasserhaltigem drittelsaurem Salze.

Chlorsaures Wismuthoxyd. Wismuthoxydhydrat wird von Chlorsäure gelöst; die Lösung zersetzt sich aber beim Eindampfen (Wächter).

Bromsaures Wismuthoxyd. Uebergiesst man Wismuthoxydhydrat mit Bromsäure, so verwandelt sich dasselbe zum grössten Theil in ein weisses krystallinisches basisches Salz. Die entstandene Lösung wird beim Eindampfen zersetzt (Rammelsberg).

Jodsaures Wismuthoxyd. Aus einer Wismuthauflösung, welche durch Wasser nicht mehr gefällt wird, scheidet jodsaures Natron einen weissen Niederschlag von basisch jodsaurem Wismuthoxyd ab, der in Wasser völlig unlöslich ist, von Salpetersäure sehr schwer gelöst wird (Rammelsberg).

Phosphorsaures, borsaures und arsensaures Wismuthoxyd treten als weisse Niederschläge auf; chromsaures Wismuthoxyd als schön gelber Niederschlag, dem chromsauren Bleioxyd ähnlich.

Legirungen des Wismuths.

Die Legirungen des Wismuths mit Zinn und Blei sind durch ihre Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet. Newton's leichtflüssiges Metall besteht aus 8 Theilen Wismuth, 5 Theilen Blei, 3 Theilen Zinn und schmilzt bei $94^1/_2{}^0$ C. Rose's leichtflüssiges Metall besteht aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn und schmilzt bei $93^3/_4{}^0$ C. Durch Zusatz von etwas Quecksilber werden diese Legirungen noch viel leichtflüssiger.

Eine Legirung von 1 Theil Wismuth, 2 Theilen Zinn und 1 Theil Blei kann von den Klempnern als Schnellloth benutzt werden.

Eine Legirung von 3 Theilen Blei, 2 Theilen Zinn, 5 Theilen Wismuth, welche bei $91^2/_3{}^0$ C. schmilzt, eignet sich zum Clichiren (Abklatschen) von Holzschnitten u. s. w. Bei Benutzung der Wismuthlegirung zu dem letzten Zwecke und zur Darstellung von Stereotypplatten bedingt die Ausdehnung des Wismuths beim Erstarren (Seite 620) die Schärfe des Abklatsches und der Platten.

Platten aus einer Legirung von Wismuth, Blei und Zinn, welche einen bestimmten bekannten Schmelzpunkt haben, werden auf passende Weise an Dampfkesseln zur Sicherheit angebracht; sie schmelzen nämlich, wenn der Dampf in dem Kessel eine die Sicherheit gefährdende Temperatur, also Spannung erreicht, und der Dampf entweicht aus der entstandenen Oeffnung.

Wismuthkalium für die Darstellung von organischen Wismuth-

verbindungen (Wismuthäthyl u. s. w.) wird durch Schmelzen von 5 Theilen gereinigten Wismuth und 4 Theilen Weinstein erhalten.

Zur Bestimmung und Scheidung des Wismuths. — Das Wismuthoxyd wird aus seinen Lösungen, wenn dieselben keine Salzsäure (Chlorid) enthalten, am besten durch kohlensaures Ammon gefällt. Man lässt die Flüssigkeit, nach bewirkter Fällung, einige Stunden an einem warmen Orte stehen, wodurch die Fällung vollständig wird. Die zu fällende Lösung braucht nicht klar zu sein; die Fällung ist vollständig, auch wenn sie durch Verdünnung mit Wasser trübe war. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen im Porzellantiegel geglüht, wodurch er sich in gelbes Wismuthoxyd umwandelt. Man nimmt dazu soviel vom Filter als geschehen kann und verbrennt das Filter für sich.

Enthält die Wismuthlösung Salzsäure (Chlorid), so geht bei der Fällung durch kohlensaures Ammon basisches Chlorid in den Niederschlag ein, und beim Glühen desselben entweicht Wismuthchlorid. In diesem Falle muss man das Wismuth durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth fällen, dies feucht und mit dem Filter mit Salpetersäure übergiessen und in gelinder Wärme digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden ist, hierauf die Lösung filtriren und sie mit kohlensaurem Ammon fällen.

Die Scheidung des Wismuthoxyds von den Alkalien, Kali und Natron ist auf angegebene Weise durch kohlensaures Ammon oder durch Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen.

Die Scheidung des Wismuthoxyds von den alkalischen Erden, Erden und den Erzmetalloxyden, welche aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, wird leicht und sicher durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt.

Von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind (z. B. Antimon, Arsen, Zinn etc.), lässt sich das Wismuth durch Schwefelammonium trennen, welches Schwefelwismuth ungelöst lässt. Die Lösung der Metalle in Salzsäure oder Königswasser wird mit Ammoniakflüssigkeit und dann mit gelbem Schwefelammonium versetzt und einige Zeit in der Wärme digerirt. — Vom Zinn kann das Wismuth in Legirungen auch durch Salpetersäure getrennt werden, von welcher das Wismuth gelöst, das Zinn nur oxydirt wird (S. 360).

Die Scheidung des Wismuths von den Metallen, welche mit ihnen zu derselben Gruppe gehören, welche nämlich mit ihm aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden und deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium unlöslich sind, wie Kupfer, Blei, Cadmium, bietet ebenfalls keine erheblichen Schwierigkeiten dar.

Die Scheidung von Kupfer ist durch kohlensaures Ammon zu bewerkstelligen, welches das gefällte kohlensaure Kupferoxyd im Uebermaasse vollständig löst.

Die Scheidung von Blei kann durch Schwefelsäure ausgeführt werden. Man giebt zu der Salpetersäure-Lösung der beiden Metalle ein Uebermaass an Schwefelsäure und verdampft sie bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure. Nach dem Erkalten fügt man Wasser hinzu, wodurch schwefelsaures Wismuthoxyd gelöst wird, wenn ein hinreichender Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und geglüht (S. 320). Aus der Lösung des schwefelsauren Wismuthoxyds wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammon gefällt.

Auch durch Salzsäure kann die Trennung des Wismuths von Blei erreicht werden. Man giebt zu der salpetersauren Lösung der Oxyde beider Metalle so viel Salzsäure, dass dieselbe zur Umwandlung der Oxyde in Chloride völlig ausreicht, dann fügt man eine grosse Menge Alkohol hinzu, der mit etwas Aether vermischt sein kann. Es scheidet sich das Blei als Chlorblei aus; man lässt dies absetzen, sammelt es auf ein Filter, wäscht es mit ätherhaltigen Alkohol aus, trocknet und wägt es. Aus der Lösung des Chlorwismuths fällt man durch Schwefelwasserstoff Schwefelwismuth, nachdem sie verdünnt worden und der Alkohol durch Erhitzen verjagt ist.

Vom Cadmium scheidet man das Wismuth am besten mittelst Cyankalium. Man giebt zu der Lösung der beiden Metalle kohlensaures Natron in geringem Ueberschusse, hierauf Cyankalium und erhitzt. Das Cadmium geht als Kalium-Cadmiumcyanür in Lösung, kohlensaures Wismuthoxyd (alkalihaltig) bleibt ungelöst. Man löst das letztere in Salpetersäure und fällt die Lösung durch kohlensaures Ammon. Aus der Lösung des Kalium-Cadmiumcyanürs fällt man durch Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium.

Von den Metallen, deren Chloride nicht flüchtig sind, kann das Wismuth auch bisweilen mit Vortheil durch Erhitzen der Legirung in einem Strome Chlorgas getrennt werden.

4. Metalle, deren Oxyde durch Erhitzen zu Metall reducirt werden.

Quecksilber.

Syn.: *Hydrargyrum*, *Mercurius*, *Argentum vivum*. — Zeichen: Hg (Hydrargyrum). — Aequivalent: 100 oder 1250; nach den Versuchen von Erdmann und Marchand, bei denen Quecksilberoxyd durch Erhitzen zerlegt und das reducirte Quecksilber gewogen wurde. Das Mittel der Versuche war 1250,6. — Berzelius, welcher die Resultate der Wägungen, bei diesen Versuchen, nicht auf den luftleeren Raum reducirt hat, und in die Berechnung des Mittels das Resultat eines Versuches mit aufgenommen hat, das von Erdmann und Marchand, aus

triftigen Gründen, ausgeschlossen worden ist, führt die Zahl 1251,293 als Aequivalent auf. (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 31. S. 392 u. Bd. 37. S. 70.) — Millon, welcher Quecksilberchlorid durch Wasserstoffgas reducirte, erhielt als Mittel die Zahl: 1249,63. — v. Svanberg, welcher das Chlorid durch Erhitzen mit Kalk zerlegte und das auftretende Quecksilber wog, erhielt die Zahl: 1248,27, welcher er selbst nur annähernde Genauigkeit beilegt (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45. S. 471). — Specif. Gewicht des Dampfes: 6,91 oder 6,25; 2 Vol. Quecksilberdampf = 1 Aequivalent; also Aequivalentvolumen: 2.

Das Quecksilber, das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, war schon in den ältesten Zeiten gekannt. Es gehört zu den nur sparsam vorkommenden und nicht sehr verbreiteten Metallen. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke Europas sind zu Idria in Illyrien und zu Almadén in Spanien, minder ausgedehnte zu Horzowiz in Böhmen und zu Landsberg im baierischen Rheinkreise. Peru, China und Californien liefern bedeutende Mengen von Quecksilber, und früher wurde es auch in Mexiko in sehr namhafter Menge gewonnen.

Das Metall findet sich, jedoch nur sparsam, gediegen (Jungfernquecksilber) als grössere oder kleinere Tröpfchen, eingesprengt in Quecksilbererze oder in das die Quecksilbererze begleitende Gestein. Interessant ist das, indess nicht ausgedehnte Vorkommen in einem sandigen Lehme bei Lüneburg.

Das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinnober, das Sulfuret: HgS. Er kommt krystallisirt in Rhomboëdern, häufiger aber derb, feinkörnig, zartfaserig, eingesprengt oder als Anflug, vorzüglich auf Lagern im Grauwackengebirge und im Sandstein des Uebergangsgebirges, ferner im jüngeren Uebergangskalke (Idria) und im Gebirge des Todtliegenden, begleitet von Kalkspath, Quarz u. s. w., seltener auf Gängen vor, begleitet von Schwefelkies, Eisenspath u. s. w. Er ist das wichtigste Material zur Gewinnung des Quecksilbers in Idria, Almadén, Neu-Almadén (Californien) und neuerlichst soll ein bedeutendes Lager auf Corsica gefunden worden sein. Häufig ist der Zinnober sehr innig mit der Bergart gemengt, oder was dasselbe ist, ist die Bergart vom Zinnober durchdrungen. So ist das Quecksilberlebererz, welches zu Idria vorkommt, von Zinnober durchdrungener bituminöser Mergel; ein ähnliches reicheres Erz wird Stahlerz genannt, und die Ziegelerze sind von Zinnober durchdrungene Schiefer oder Sandsteine.

Zu den sehr seltenen Quecksilbererzen gehören: das Amalgam von Quecksilber und Silber, das Quecksilberhornerz (Quecksilberchlorür, Hg_2Cl), und das Selenquecksilber. In Ungarn gewinnt man Quecksilber aus Fahlerzen.

Das gediegene Quecksilber kann nach mechanischer Reinigung, das heisst nach dem Durchpressen durch Leder, in den Handel gebracht werden. Bei weitem die grössere Menge des in den Handel kommenden Quecksilbers wird aber, wie schon gesagt, aus dem Zinnober ge-

wonnen. Man erhitzt dazu den Zinnober (das zinnoberhaltige Erz) in einem Ofen unter Luftzutritt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und das Quecksilber verdampft; man condensirt die Quecksilberdämpfe auf geeignete Weise (Idria, Almedén), oder man destillirt den Zinnober unter Zusatz von Kalk, wobei Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk gebildet werden (Rheinbaiern), oder unter Zusatz von Eisenhammerschlag, wobei Schwefeleisen und schweflige Säure entstehen.

Fig. 73 und 74 geben eine Ansicht von den in Idria benutzten Quecksilberöfen. Sie bestehen aus den Röstöfen *AA*, *BB* und den zu

Fig. 73

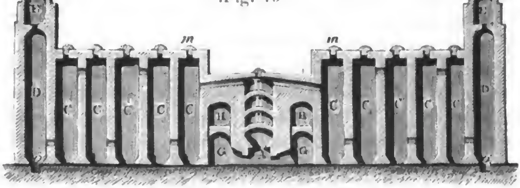
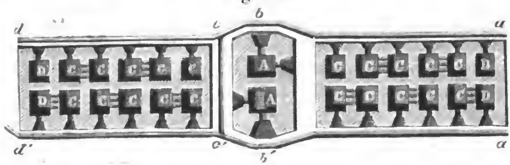
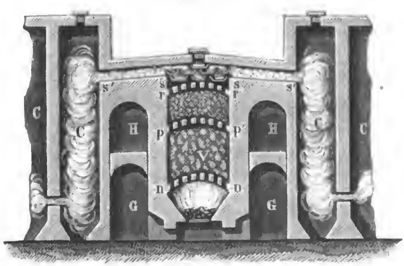


Fig. 74.



beiden Seiten befindlichen Condensationskammern *CC*... und *D*. Fig. 75 zeigt den Röstofen und die unmittelbar daran stossenden Condensationskammern im weniger verkleinerten Maasstabe. Die grossen Erzstücke werden auf das unterste durchbrochene Gewölbe *n n'* gebracht, so dass der Raum *V* damit ganz angefüllt ist; auf das zweite Gewölbe *p p'* kommen die kleineren Erzstücke, auf das dritte endlich stellt man Schalen mit dem pulverigen Erze und dem quecksilberhaltigen Staube und Abfällen von früherer Arbeit.

Fig. 75.



Sobald der Ofen beschickt ist, zündet man auf dem Rost unter dem Gewölbe Feuer an und steigert die Temperatur allmälig, bis zur voll-

ständigen Verjagung der Feuchtigkeit. Dann lässt man durch kleine Canäle, welche von den Räumen *G* und *H* ausgehen (Fig. 75), Luft zu dem Erze treten, durch welche die Verbrennung des Schwefels erfolgt.

Die Quecksilberdämpfe und schweflige Säure gelangen in die Condensationskammern *CC*..., welche abwechselnd unten und oben mit einander in Verbindung stehen.

Das Quecksilber verdichtet sich zum grössten Theil in den drei ersten Kammern; es fliesst aus diesen, von der geneigten, aus Lehm gestampften Sohle in die Rinnen *a b c d*, *a' b' c' d'* (Fig. 74), welche es in das Sammelreservoir führen.

In den späteren Kammern verdichtet sich viel Wasser und wenig mit Russ gemengtes Quecksilber, das sich in besonderen Vertiefungen (Capellen) dieser Kammern ansammelt.

Um in den letzten Kammern *D* die Condensation vollständig zu machen, befinden sich in denselben abwechselnd geneigte Flächen aus Brettern, welche von einer Wand bis nahe zur anderen reichen und über welche man fortwährend Wasser von oben ab fliessen lässt.

Das erhaltene flüssige Quecksilber wird durch Zeugbeutel filtrirt; aus dem quecksilberhaltigen Russe, Staube und Schlamme presst man, nachdem dieselben mit Asche gemengt sind, auf einer geneigten Fläche mittelst hölzerner Rechen das Quecksilber so weit es angeht aus; der Rückstand kommt in den oben erwähnten Schalen wieder in den Ofen.

Die älteren Quecksilberöfen zu Almadén, welche Fig. 76 und 77 abgebildet sind, unterscheiden sich vorzüglich durch die Condensationsvor-

Fig. 76.

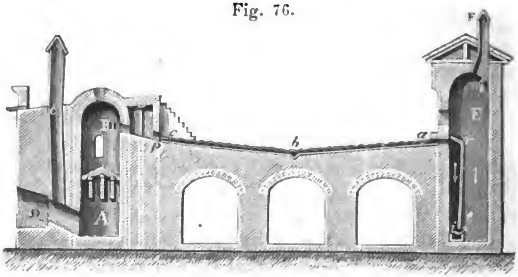
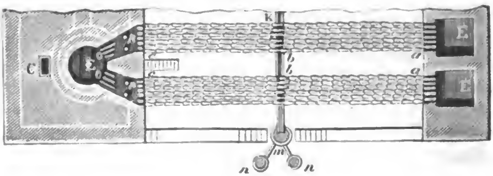


Fig. 77.



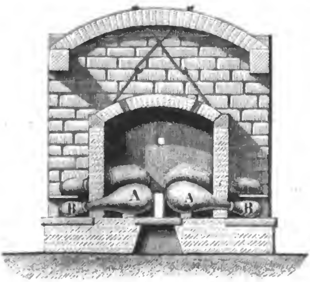
richtung von denen zu Idria. Die Erze kommen in die Kammer *B* des Röstofens auf das durchbrochene Gewölbe, und zwar unten hin die grossen Stücke, darüber die kleineren und oben hin der Staub, die Abfälle u. s. w., welche unter Zumischung von Thon zu Ziegeln geformt werden. Die Erhitzung geschieht durch leichtes Brennmaterial, das man in *A* verbrennt. Die Quecksilberdämpfe gelangen aus *B* zunächst in kleine Kammern und aus diesen durch entsprechende Oeffnungen in eine Reihe von irdenen Vorlagen, sogenannte Aludel, welche Fig. 78 weniger verkleinert zeigt, und welche auf der nach der Mitte zu vertieften Ebene *cba*, dem Aludelplan liegen. Aus den Aludeln treten die Dämpfe nach *E*, wo sich auch ein quecksilberhaltiger Staub verdichtet.

Fig. 78.



Die Hauptmenge des Quecksilbers sickert durch die Fugen der Aludel und sammelt sich in der Rinne bei *b* an und fliesst aus dieser in eiserne Sammelbecken *m n n*. Der Staub, die Abfälle u. s. w. werden zuerst wie in Idria behandelt, dann, wie angegeben, zu Ziegeln geformt.

Fig. 79.



Der in Rheinbaiern zur Gewinnung des Quecksilbers durch Destillation des Zinnobers mit Kalk oder kalkigem Gesteine benutzte Ofen ist Fig. 79 abgebildet. Die Einrichtung ist aus der Abbildung verständlich. Man giebt in die Vorlagen etwas Wasser.

Das Quecksilber wird entweder in schmiedeeisernen Flaschen, welche bekanntlich zur Darstellung von Kalium dienen, oder in zusammengeschlagenen gegerbten Hammelfellen versandt. Aus China hat man das Quecksilber in ausgehöhlten und mit Harz verschlossenen Bambusstäben von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Dicke nach England gebracht.

Das Quecksilber des Handels ist bisweilen ziemlich rein, niemals aber vollkommen rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen von anderen Metallen aufgelöst, so namentlich von Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, und ausserdem gewöhnlich Staub und Unreinigkeiten beigemengt. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut bedeckt ist und je weniger rund die Tropfen sind, je träger dieselben fliessen, desto unreiner ist es. Reines Quecksilber erhält sich beim Schütteln mit Luft vollkommen blank (nach Regnault bildet sich indess auch auf dem reinsten Quecksilber allmälig eine Haut von Quecksilberoxyd); unreines überzieht sich dabei mit einer Haut, die sich an die Glaswand anhängt. Noch $^1/_{40000}$ Blei ist, nach Ulex, auf diese Weise zu erkennen.

Zur Reinigung des Quecksilbers vom beigemengten Staub und an-

deren Einmengungen presst man dasselbe durch Leder oder filtrirt man dasselbe auch nur durch ein Filter, in dessen Spitze ein kleines Loch gestochen ist. Nach Regnault lässt sich die Reinigung auch dadurch bewerkstelligen, dass man eine trockne starke Glasröhre auf der Oberfläche drehend hin und her bewegt; es hängen sich an diese die Unreinigkeiten an.

Zur Reinigung des Quecksilbers von den aufgelösten fremden Metallen sind zahlreiche Vorschriften gegeben worden. Durch Destillation lässt sich aus dem käuflichen Quecksilber, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, ein fast reines, keineswegs aber ein völlig reines Quecksilber erhalten; da einige Metalle, wie Wismuth und Zink mit überdestilliren. Man füllt, für die Destillation, den Bauch einer kleinen beschlagenen Retorte mit Eisendrehspähnen, giebt dann ohngefähr 1 Pfd. Quecksilber in dieselbe und destillirt über freiem Feuer, wie bei der Rectification der Schwefelsäure (Bd. II. 1., S. 275). Das Haufwerk von Eisendrehspähnen verhindert, dass die, in Folge heftigen Aufstossens, emporgeschleuderten Theile des Quecksilbers in die angelegte Vorlage überspritzen können. Die Vorlage wird halb mit Wasser gefüllt, und der Hals der Retorte muss dicht über den Spiegel desselben reichen, damit die heissen Quecksilbertropfen ins Wasser fallen. Gewöhnlich pflegt man den Hals der Retorte durch eine Röhre von darum gewickeltem oder eingeschobenem Papier zu verlängern. Wählt man zu dieser Röhre Fliesspapier und lässt man dieselbe ins Wasser der Vorlage tauchen, so wird sie während der Destillation feucht erhalten, was zweckmässig ist. Durch Einwerfen von Platin in die Retorte wird die Destillation beschleunigt (siehe unten). Mohr empfiehlt die Destillation aus einer eisernen Quecksilberflasche, und man benutzt auch eiserne Retorten zur Destillation.

Lässt man das käufliche Quecksilber kalt mehrere Wochen lang mit englischer Schwefelsäure, unter öfterem Umschütteln, in Berührung, so löst diese Säure die fremden leichter oxydirbaren Metalle, und digerirt man das Quecksilber mit sehr verdünnter Salpetersäure, oder was dasselbe ist, mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder von Quecksilberchlorid, so werden ebenfalls die leichter oxydirbaren Metalle aufgenommen.

Auf gleiche Weise wirkt, nach Karsten, eine Auflösung von Eisenchlorid, und diese hat, nach Ulex (Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 60, S. 210), den grossen Vorzug, dass sie das Quecksilber im höchsten Grade zertheilt, indem das entstehende Quecksilberchlorür das Zusammenfliessen der Kügelchen hindert. Man verreibt das Quecksilber in einer Porzellan-Reibeschale 10 Minuten lang mit $^1/_{60}$ einer Lösung von Eisenchlorid von 1,48 specif. Gew. (*Liquor ferri muriatici* der Officinen) welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, und entfernt dann die entstandene Eisenchlorürlösung, welche die fremden Metalle enthält, so wie das Quecksilberchlorür durch wiederholtes Ab-

spühlen mit Wasser. Erwärmt man dann das Quecksilber bis zum Trockenwerden, so fliessen die kleinen Kügelchen in einander. Die geringe Menge eines grauen Pulvers, welche beigemengt bleibt, und das entstandene Quecksilberchlorür verarbeitet man auf Quecksilber.

Uebergiesst man zinnhaltiges Quecksilber mit roher Salzsäure, welche schweflige Säure enthält, lässt man das Gemisch einige Tage an der Sonne stehen, während man bisweilen umschüttelt, und digerirt man dasselbe nachträglich noch einige Stunden bei 80°, so wird das Zinn vollständig aufgelöst (Wackenroder).

Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von gleichen Theilen Zinnober und gebranntem Kalk oder Eisenfeilspähnen, wobei Kalkschwefelleber oder Schwefeleisen in der Retorte zurückbleiben.

Wenn man Quecksilberoxyd durch Erhitzen in einer Retorte zersetzt, so oxydirt sich ein kleiner Theil des Metalls in der Sauerstoffatmosphäre bei der Destillation wiederum, und es resultirt ein zähflüssiges oxydhaltiges Quecksilber. Digerirt man dies mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so wird das Oxyd gelöst und es bleibt das Metall rein zurück. Millon stellt sich für diese Bereitung des Quecksilbers ein möglichst reines Oxyd auf die Weise dar, dass er Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit unter Umschütteln in Berührung lässt, um die leichter oxydirbaren Metalle zu entfernen, und dass er dann das gewaschene Metall mit der Vorsicht in reiner Salpetersäure löst, dass $^1/_{10}$ ungelöst bleibt, um so die schwieriger oxydirbaren Metalle auszuschliessen. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und das rückständige Salz bis zur Umwandlung in Oxyd erhitzt.

Zersetzt man eine Lösung von reinem Quecksilberchlorid (Sublimat) durch Kochen mit reinem Eisen in einer Porzellanschale oder in einem eisernen Kessel, so resultirt ebenfalls sehr reines Quecksilber.

Das Quecksilber ist weiss, mit einem Stich ins Blaue, wenn man es mit dem Silber vergleicht, und besitzt ausgezeichneten Metallglanz. Bei ohngefähr — 40° C. wird es starr und ist dann geschmeidig, weich wie Blei. Es krystallisirt in regelmässigen Octaëdern.

Nach Kuppfer ist das specif. Gewicht des Quecksilbers bei + 4° C. 13,5886, bei 17° 13,5569, bei 26° 13,535. Regnault's neueste Untersuchung ergab das specif. Gewicht 13,5959, bei 0° C. (1 CC. Luft 0,001293187 Grm.). Im starren Zustande hat es, nach Schulze's Berechnung, das specif. Gewicht 14,391.

Es leitet die Wärme sehr gut und besitzt eine geringe Wärmecapacität (0,0332 Regnault).

Die Ausdehnung beim Erwärmen von 0 bis 100° C. pflegt als gleichförmig betrachtet zu werden; der Ausdehnungscoëfficient ist indess bei 0° 0,00017905, bei 100° C. 0,00018305, der mittlere für diese Temperaturdifferenz also 0,00018153 (Regnault).

Bei ohngefähr 360° C. siedet es und bildet einen farblosen Dampf,

dessen specifisches Gewicht, nach Dumas, 6,976 ist. Die berechnete Dichtigkeit ist 6,91. Aber schon bei weit niederer Temperatur, nämlich bei 40° C., giebt es sehr bemerkbare Mengen von Dampf aus, wie die Bereitung der Daguerre'schen Bilder zeigt, und selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur verdampft eine nachweisbare Menge desselben, so dass man sich hüten muss, grössere Mengen von Quecksilber in einem Zimmer zu verschütten.

Auf die Zeit, welche zur Destillation einer gewissen Menge von Quecksilber erforderlich ist, hat der Grad der Reinheit einen sehr bemerkenswerthen Einfluss. Von völlig reinem Quecksilber destillirte, bei einem von Millon angestellten Versuche, dreizehnmal so viel über als von Quecksilber dem $^1/_{10000}$ Blei zugesetzt war. Bareswill meint, dass sich bei der Destillation des unreinen Quecksilbers auf der Oberfläche eine Oxydschicht bilde, welche die Dampfbildung eben so erschwere, wie es eine auf Wasser gebrachte Oelschicht thue. Es muss indess bemerkt werden, dass nicht alle leicht oxydirbaren Metalle diesen, die Dampfbildung erschwerenden, Einfluss haben, dass z. B. Zink, nach Millon, ohne Wirkung ist. Platin erhöht die Schnelligkeit der Destillation, wenn man 1 bis 2 Tage mit dem Quecksilber bei 50° bis 80° digerirt. Die sehr geringe Menge von Platin, welche das Quecksilber dann enthält, ertheilt diesem die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen, wie Eiweisslösung, und in der Wärme am Glase zu hängen. Gold ist ohne Wirkung auf die Schnelligkeit der Dampfbildung (Pharm. Centralblatt. 1845. S. 938).

In vollkommen reinem Zustande bleibt bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber an der Luft unverändert glänzend (s. indess oben); wird es aber bis in die Nähe seines Siedpunktes erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff und es entstehen krystallinische Schuppen von rothem Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus per se*). Mit Chlor verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kochende Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf dasselbe, aber selbst verdünnte Salpetersäure löst es leicht auf. Die Auflösung in Säurehydraten findet niemals in Folge von Substitution für den Wasserstoff Statt.

Die Prüfung des Quecksilbers auf seine Reinheit ergiebt sich im Allgemeinen schon aus dem Mitgetheilten. Es muss eine vollkommen glänzende Oberfläche haben und die Kügelchen desselben müssen leicht über die Unterlage hinrollen. Ist es mit einer grauen Haut bedeckt, lassen die Kügelchen einen grauen Streifen (Schwanz) zurück, so kommen fremde Metalle, namentlich Wismuth und Blei oder Oxyd, darin vor. Bringt man auf die mit Wasser bedeckte Oberfläche des Quecksilbers ein Stückchen Kaliumamalgam, so scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, wenn dasselbe Wismuth enthält (Serullas). Salzsäure, welche schweflige Säure enthält, entwickelt beim Stehen über zinnhaltigem Quecksilber Schwefelwasserstoff (Wackenroder). Kalte Schwefelsäure und Salzsäure dürfen aus dem Quecksilber nichts auflösen.

Das Quecksilber ist einer grossen Zertheilung fähig, es lässt sich, obgleich flüssig, in ein graues Pulver verwandeln, welches aus höchst zarten Kügelchen besteht, die nicht zusammenfliessen, wenn sie mit einem Häutchen eines fremden Körpers überzogen sind. Zur Darstellung des zertheilten Quecksilbers, des gefällten Quecksilbers, werden gleiche Theile Zinnsalz und Quecksilbersublimat, das erstere in verdünnter Salzsäure, der andere in heissem Wasser aufgelöst und diese Auflösungen unter Umrühren vermischt. Das Zinnsalz, Zinnchlorür, nimmt alles Chlor des Sublimats auf, indem es sich in Chlorid verwandelt, welches in Auflösung bleibt, und das Quecksilber scheidet sich als so zarter Niederschlag aus, dass mehrere Stunden zum Niederfallen desselben erforderlich sind:

(Sn Cl und Hg Cl geben Sn Cl_2 und Hg.)

Man wäscht den grauen Niederschlag durch Aufgiessen von heissem Wasser aus. Er lässt sich auf einem Filter etwas abtrocknen, darf aber nicht vollständig getrocknet werden, weil die Kügelchen von einer dünnen Schicht Wasser überzogen bleiben müssen, wenn sie nicht zusammenfliessen sollen. — Nach Böttger vertheilt sich das Quecksilber durch Schütteln mit Essigsäure zu den feinsten Kügelchen, die nicht wieder zusammenlaufen, dasselbe geschieht, nach Millon, durch Schütteln mit verschiedenen Salzlösungen, z. B. den Lösungen von Chlorcalcium, Salmiak, Salpeter.

In dem eben beschriebenen fein zertheilten Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Reihe von officinellen Präparaten, welche durch Verreiben von metallischem Quecksilber mit einem Pulver, einem Fette oder einem Schleime bereitet werden. Durch Verreiben des Quecksilbers mit Zucker entsteht der *Mercurius saccharatus* oder *Aethiops saccharatus*; mit Graphit: der *Aethiops graphiticus;* mit Schwefelantimon: der *Aethiops antimonialis;* mit Gummischleim: der *Mercurius gummosus*; mit Fett: das *Unguentum mercuriale s. hydrargyri cinereum.* In allen diesen Präparaten muss die Zertheilung des Quecksilbers so stark sein, dass mit blossen Augen keine glänzenden Kügelchen wahrgenommen werden können. Früher glaubte man, dass sich beim Verreiben des Quecksilbers Oxydul bilde; dies ist nicht der Fall, denn zieht man z. B. aus der Quecksilbersalbe das Fett mit Aether aus, so bleibt nur metallisches Quecksilber zurück, welches mit Salzsäure übergossen, eingedampft und sublimirt, keine Spur von Calomel liefert, wie es der Fall sein würde, wenn demselben Oxydul beigemischt wäre. Beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel entsteht Schwefelquecksilber.

Das Quecksilber wird bekanntlich zu Thermometern und Barometern benutzt, erleidet ausgedehnte Anwendung beim Ausbringen des Silbers (Amalgamirprocess), ferner beim Vergolden im Feuer und beim Spiegelbelegen, und liefert eine grosse Reihe von Präparaten, welche theils für technische Zwecke, theils als Medicamente gebraucht werden.

Verbindungen des Quecksilbers.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Quecksilber in zwei Verhältnissen, damit ein schwarzes und ein rothes oder gelbes Oxyd bildend, welche beide Basen sind. Man giebt ihnen die Formeln: Hg_2O und HgO.

Quecksilberoxydul: Hg_2O. — Aequivalent: 208 oder 2600. — 4 Vol. Quecksilberdampf + 1 Vol. Sauerstoffgas. — In 100: Quecksilber 96,16, Sauerstoff 3,84.

Man erhält das Quecksilberoxydul durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes oder des Chlorürs mit Kalilauge. Eine, möglichst wenig freie Säure enthaltende, Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird, im verdünnten Zustande, unter starkem Umrühren in der Kälte mit verdünnter Kalilauge versetzt, bis zur alkalischen Reaction. Der entstandene schwarze Niederschlag von Quecksilberoxydul wird durch Decanthiren, Aufgiessen von Wasser u. s. w. ausgesüsst, auf einem Filter gesammelt und ohne Anwendung von Wärme im Dunkeln getrocknet. — Duflos empfiehlt: Kalihydrat in 12 Theilen Weingeist zu lösen und die Quecksilberoxydullösung in diese Lösung einzutröpfeln.

Aus dem Quecksilberchlorür (Calomel) wird es auf folgende Weise bereitet: Man verreibt das Chlorür — am besten das auf nassem Wege bereitete — in einer Reibschale mit Wasser zu einer homogenen Milch, setzt zu derselben, auf einmal, Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und süsst das entstandene Oxydul auf gleiche Weise aus:

$$Hg_2Cl \text{ und } KaO \text{ geben } Hg_2O \text{ und } KaCl.$$

Das nach der ersteren Methode dargestellte Quecksilberoxydul ist das *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum* verschiedener Pharmacopoeen: das nach der zweiten Methode bereitete ist der *Mercurius solubilis Moscati*.

Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes Pulver, welches, nach Herapath, das specifische Gewicht 10,69 besitzt. Es ist wasserfrei. Die Bestandtheile sind in demselben sehr lose verbunden, es wird nämlich durch Einwirkung von Licht und von Wärme zerlegt, es entsteht Quecksilberoxyd und die Hälfte des Quecksilbers wird ausgeschieden (Hg_2O giebt HgO und Hg). Bei seiner Bereitung müssen aus diesem Grunde Licht und Wärme vermieden werden. In stärkerer Hitze zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff.

Mit verdünnter Salzsäure übergossen muss es vollständig in Calomel verwandelt werden, darf also die abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber enthalten, was durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür zu er-

mitteln ist. Findet sich in der Flüssigkeit Quecksilber, so kam in dem Oxydul Oxyd vor, welches lösliches Chlorid mit Salzsäure bildet.

In erwärmtem concentrirten Essig löst sich das reine Oxydul vollständig; beigemengtes metallisches Quecksilber bleibt ungelöst.

Mit den Säuren giebt das Quecksilberoxydul Salze. Man erhält die auflöslichen durch Behandeln des Oxyduls mit den Säuren, das Salpetersäure-Salz auch durch Behandeln von metallischem Quecksilber mit der Säure, wobei das Quecksilber im Ueberschuss vorhanden sein muss, sowie durch Digestion einer Oxydsalz-Lösung mit metallischem Quecksilber. Die unlöslichen Salze werden durch wechselseitige Zersetzung dargestellt. Die neutralen auflöslichen Salze zerfallen gewöhnlich beim Behandeln mit Wasser in basische, schwerlösliche und saure leichtlösliche. Die Auflösungen derselben müssen daher meist unter Zusatz von etwas Säure dargestellt werden. Diese Auflösungen verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge und Natronlauge fällen schwarzes Oxydul.

Ammoniakflüssigkeit fällt schwarzes ammoniakalisches Oxydul (*Mercurius solubilis*).

Kohlensaures Natron fällt sie gelblich, beim Erhitzen schwarz.

Zweifach kohlensaures Natron fällt sie weiss (kohlensaures Quecksilberoxydul), beim Erhitzen schwarz.

Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Blutlaugensalz erzeugt darin einen weissen gelatinösen Niederschlag; rothes Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bringen darin einen schwarzen Niederschlag von Hg_2S hervor.

Jodkalium fällt aus denselben grünlichgelbes Jodür.

Chromsaures Kali fällt braunrothes chromsaures Quecksilberoxydul.

Salzsäure erzeugt einen weissen Niederschlag von Chlorür. Da das Chlorür so gut wie unlöslich ist, so enthält die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber, wenn die Auflösung des Quecksilberoxydulsalzes völlig frei war von Quecksilberoxydsalzen.

Zinnchlorür fällt anfangs weisses Chlorür, in grösserer Menge zugesetzt: graues zertheiltes metallisches Quecksilber.

Die Auflösungen machen auf metallischem Kupfer einen grauen Fleck, der beim Reiben silberweiss wird (amalgamirtes Kupfer).

Mit Kalk oder kohlensaurem Natron gemengt, geben die Quecksilberoxydulsalze beim Erhitzen in einer Glasröhre ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Die Salze besitzen einen herben metallischen Geschmack und wirken, wie auch das Oxydul selbst, weit milder als die Oxydsalze und das Oxyd.

Die Prüfung des officinellen schwarzen Quecksilberoxyduls auf seine

Reinheit ergiebt sich aus dem Mitgetheilten. Es muss sich im Platinlöffel vollständig verflüchtigen, ohne Geruch nach brennendem Schwefel und ohne Ausgabe rother Dämpfe von salpetriger Säure (*Ferrum oxydulatum nigrum*, *Aethiops mineralis*, *Mercurius solubilis Hahnemanni*).

Quecksilberoxyd: Hg O. — Aequivalent: 108 oder 1350. — 2 Vol. Quecksilberdampf + 1 Vol. Sauerstoffgas. — In 100: Quecksilber 92,6, Sauerstoff 7,4.

Das Quecksilberoxyd kann in zwei verschiedenen Zuständen auftreten; es besitzt nämlich, je nach der Methode der Bereitung, entweder eine rothe Farbe, oder aber es ist gelb. Man unterscheidet daher das rothe Oxyd und das gelbe Oxyd. Beide verhalten sich nicht auf ganz gleiche Weise in chemischer Hinsicht, und wenn auch das abweichende Verhalten in manchen Fällen durch das Krystallisirtsein des einen und Nichtkrystallisirtsein des anderen oder durch grössere Dichtigkeit des einen und grössere Lockerheit des anderen Oxyds erklärt werden kann, so nöthigt doch der Umstand, dass die beiden Oxyde Verbindungen geben, welche bei gleicher Zusammensetzung abweichende Eigenschaften zeigen, von verschiedenen isomereren Modificationen des Quecksilberoxyds zu reden. Das gelbe Oxyd ist erst in neuerer Zeit Gegenstand von Untersuchungen geworden (Pelouze, Millon, Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 37, S. 274. Berzelius' Jahresber. Bd. 27, S. 112), das rothe Oxyd ist das gewöhnliche, schon den älteren Chemikern bekannte Oxyd, das *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, der *Mercurius praecipitatus ruber*, der rothe Präcipitat der Officinen.

Wird Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben sehr lange Zeit hindurch in einer dem Siedepunkte desselben nahe kommenden Temperatur erhalten, so verwandelt es sich in krystallinische Schuppen von rothem Quecksilberoxyd, welche früher als *Mercurius praecipitatus per se* officinell waren.

Jetzt bereitet man das Quecksilberoxyd durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Oxydul bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure. Man löst Quecksilber in Salpetersäure in der Wärme bis zur vollständigen Sättigung (auf 1 Pfd. Quecksilber ohngefähr $1^1/_2$ Pfd. Salpetersäure), dampft die Auflösung zur Trockne ein und erhitzt das rückständige Salz nun, entweder ohne Weiteres, oder nachdem man es noch mit eben so viel oder halb so viel Quecksilber gemischt hat, als in der Salpetersäure gelöst worden war, so lange, als noch rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen, und bis ein darüber gehaltener Porzellanteller einen Anflug von metallischem Quecksilber erhält. Das Erhitzen wird in einem Kolben, einer Retorte oder in Arzneigläsern im Sandbade ausgeführt, oder, was besonders bei Bereitung kleinerer Mengen am vortheilhaftesten, in einer Schale von ächtem Porzellan, welche auf einen Ring über Kohlenfeuer gestellt ist, unter Umrühren, oder in einem anderen passenden irdenen Gefässe.

Digerirt man einige Oxychloride, von denen unten bei Quecksil-

berchlorid die Rede sein wird, mit Kalilösung, so scheidet sich ebenfalls rothes Quecksilberoxyd aus, wonach anzunehmen, dass diese Modification des Oxyds darin enthalten war.

Wenn das Quecksilberoxyd durch Zersetzung von krystallisirtem oder von krystallinischem Salpetersäure-Salze, ohne Umrühren, bereitet worden ist, so stellt es rothe krystallinische Schuppen dar, wie z. B. das in den Handel kommende fabrikmässig bereitete Oxyd. Dieses rothe krystallinische Oxyd, dessen specif. Gewicht 11,2 ist, giebt beim Zerreiben ein röthlichgelbes Pulver, und als solches erhält man das Oxyd sogleich, wenn, wie oben angegeben, das Salpetersäure-Salz mit Quecksilber gemengt wurde und wenn man, bei der Zersetzung, die Masse umrührte.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberchlorid, kalt oder warm, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt — man giesst am besten die Quecksilbersalzlösung in die Kalilauge — so entsteht ein schön gelber Niederschlag, welcher von einigen Chemikern für das Hydrat des Oxyds gehalten wurde, der aber, nach neueren Untersuchungen von Millon und Marchand, kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Er stellt die zweite Modification des Quecksilberoxyds dar, welche mit $_bHgO$ bezeichnet werden kann, wenn man dem rothen Oxyd die Formel $_aHgO$ giebt.

Beim Erwärmen wird das Quecksilberoxyd dunkel, fast schwarz, beim Erkalten kehrt die rothe, resp. die gelbe Farbe zurück; in höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. Pelouze glaubte bemerkt zu haben, dass das gelbe Oxyd leichter den Sauerstoff entlasse als das rothe, Versuche von Gay-Lussac und Millon haben dies aber nicht bestätigt. Es ist auch wahrscheinlich, dass sich das gelbe Oxyd vor der Zersetzung erst in rothes verwandelt.

Durch Einwirkung von Licht färbt sich das Quecksilberoxyd schwärzlich, indem es ebenfalls in Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerfällt; es muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Der Sauerstoff des Oxyds oxydirt oxydirbare Körper, z. B. Antimon, Schwefel, beim Erhitzen damit, sehr energisch. Ein Gemenge von Phosphor und Quecksilberoxyd verpufft heftig durch einen Schlag. Mehrere organische Stoffe werden selbst in wässeriger Auflösung oxydirt, wenn man dieselben mit Quecksilberoxyd erhitzt.

Es ist in geringer Menge in Wasser auflöslich, zeigt anfangs keinen Geschmack, später aber schmeckt es herb metallisch. Es wirkt ätzend giftig.

Das abweichende Verhalten des gelben und rothen Oxyds gegen Chlor ist schon früher (Bd. II. 1, S. 898) bei der unterchlorigen Säure besprochen worden. Gegen Oxalsäure und Quecksilberchlorid verhalten sich die beiden Oxyde ebenfalls ganz verschieden. Das gelbe Oxyd wird nämlich durch eine Auflösung von Oxalsäure in der Kälte fast augenblicklich in weisses Oxalsäure-Salz verwandelt, während das rothe Oxyd

damit erhitzt werden kann, ohne angegriffen zu werden. Nur sehr anhaltendes Sieden bringt allmälig eine Veränderung dieses Oxyds zu Wege. Erhitzt man das gelbe Oxyd mit einer weingeistigen Auflösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt es sich in schwarzes Oxychlorid, während das rothe Oxyd sein Ansehen nicht ändert. Erst bei anhaltendem Kochen findet die Bildung des schwarzen Oxychlorids Statt.

Mit den Säuren bildet das Quecksilberoxyd Salze, welche giftig wirken. Die neutralen sind farblos und zerfallen meist beim Behandeln mit Wasser in saure auflösliche und basische unlösliche, welche gelb sind. Auflösungen derselben müssen daher unter Zusatz von Säure bereitet werden. Die Lösungen des Salpetersäure- oder Schwefelsäure-Salzes verhalten sich wie folgt:

Kalilauge oder Natronlauge fällen daraus einen gelben Niederschlag von Oxyd.

Neutrales und zweifach kohlensaures Kali oder Natron fällen einen rothbraunen Niederschlag.

Bei Gegenwart von viel freier Säure entstehen diese Niederschläge entweder gar nicht oder erst nach längerer Zeit.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon bewirken darin weisse Niederschläge (basische Doppelsalze), und ähnliche Niederschläge entstehen auch durch Kali und Natron oder deren Kohlensäure-Salze, wenn in der Lösung gleichzeitig Ammonsalze enthalten sind, aus denen sie natürlich das Ammoniak frei machen.

Phosphorsaures Natron und Oxalsäure fällen weisses phosphorsaures und oxalsaures Quecksilberoxyd.

Blutlaugensalz erzeugt einen weissen gelatinösen, nach längerem Stehen blau werdenden Niederschlag; rothes Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser fällt, wenn es in geringer Menge zugesetzt wird, weisse, gelbe oder gelbrothe Niederschläge, welche Verbindungen von Schwefelquecksilber mit Quecksilbersalzen sind, in grösserer Menge zugesetzt, fällt es schwarzes Schwefelquecksilber. Auf gleiche Weise verhält sich Schwefelammonium.

Jodkalium bringt einen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, welcher im ersten Augenblicke gelb ist, aber bald prächtig scharlachroth wird.

Metallisches Kupfer erhält in der Auflösung, wie in der der Oxydulsalze, einen Ueberzug von metallischem Quecksilber; es erscheint dann gerieben silberweiss.

Zinnchlorür fällt anfangs weisses basisches Salz (Chlorür?), dann graues metallisches Quecksilber.

Die Auflösung des Quecksilberchlorids giebt in einigen Fällen abweichende Reactionen, was als ein Zeichen betrachtet werden kann, dass dieselbe nicht salzsaures Quecksilberoxyd enthält. Die angeführten Zersetzungen durch die Reagentien erfolgen nämlich bisweilen schwieri-

ger, bisweilen gar nicht, bisweilen abweichend. So erzeugen phosphorsaures Natron, Oxalsäure und rothes Blutlaugensalz in derselben keinen Niederschlag (Rose, analyt. Chemie); zweifach kohlensaures Kali bringt einen weissen Niederschlag hervor; in verdünnter Lösung oder bei vorhandener freier Säure entsteht kein Niederschlag. Der weisse Niederschlag, welchen Zinnchlorür anfangs darin erzeugt, ist Quecksilberchlorür (Calomel).

Die Auflösung von Quecksilbercyanid wird auch nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gefällt.

Mit kohlensaurem Natron gemengt, in einer Glasröhre erhitzt, geben die Oxydverbindungen einen Anflug von Quecksilber, wie die Oxydulverbindungen.

Die Reinheit des Quecksilberoxyds der Officinen ist leicht zu ermitteln. Dasselbe muss beim Erhitzen im Platinlöffel keinen Rückstand hinterlassen (Mennige, Ziegelmehl). Das präparirte Oxyd hinterlässt gewöhnlich einen leichten erdigen Rückstand; die Menge desselben ist beträchtlich, wenn das Präpariren in einer Reibschale von Serpentin oder auf einem weichen Steine vorgenommen wurde; eine Reibschale von Porzellan ist zum Präpariren am geeignetsten. Beim Erhitzen in einer Glasröhre darf dasselbe keine salpetrigen Dämpfe ausgeben. Die meist anhängenden Spuren von basischen Salpetersäure-Salzen lassen sich durch Digestion mit etwa Natronlauge und Auswaschen entfernen oder durch hinreichend starkes Erhitzen.

Quecksilberoxyamidid (Quecksilberoxyd und Quecksilberamidid). — Uebergiesst man Quecksilberoxyd mit völlig kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt sich dasselbe, wenn es gelbes gefälltes Oxyd war, sogleich, wenn man rothes Oxyd angewandt hatte, nach mehreren Tagen, in einen sattgelben Körper, welcher als eine wasserhaltige Verbindung von Quecksilberoxyd mit Ammoniak betrachtet werden kann, aber wahrscheinlicher eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberamidid ist. Die folgenden Formeln drücken die Zusammensetzung derselben aus:

$$4\,HgO, H_3N + 2\,HO \text{ oder } 3\,HgO, HgH_2N + HO + 2\,HO.$$

Ueber Schwefelsäure entlässt die Verbindung 2 Aeq. Wasser und wird braun, bei 130° C. giebt sie, ohne weitere Farbenveränderung, noch 1 Aeq. Wasser ab, wonach sie eine wasserfreie Verbindung von Quecksilberoxyd und Quecksilberamidid darstellt, entsprechend der Formel:

$$3\,HgO, HgH_2N,$$

also ein Quecksilbertrioxyamidid (3 HgO, HgAd).

Diese Verbindung verhält sich, nach Millon, wie eine starke Base, die den Platinbasen an die Seite gestellt werden kann. Im gelben, wasserhaltigen Zustande treibt sie das Ammoniak aus dessen Salzen eben so energisch aus, als es Kalk und Baryt thun; sie verbindet sich direct mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Oxalsäure a. a.; wird aus ihren Salzen

durch die ätzenden fixen Alkalien deplacirt, widersteht selbst aber der Zersetzung durch diese Alkalien, es wäre denn, dass man diese in sehr concentrirter Lösung und bei Siedhitze darauf wirken liesse. Die wasserfreie braune Base ist noch beständiger, sie bleibt bei der Behandlung mit der concentrirtesten siedenden Kalilauge unzersetzt. Geschmolzenes Kali zerlegt sie. Für sich rasch erhitzt, explodirt sie heftig. Das Bestreben, sich mit Kohlensäure zu verbinden, ist bei der wasserhaltigen Base so gross, dass es fast unmöglich ist, sie völlig frei von Kohlensäure zu erhalten. Die Kohlensäure-Verbindung ist weiss, und deshalb erscheint die kohlensäurehaltige Base nicht sattgelb sondern gelblichweiss.

Dieselbe Base kann in verschiedenen, durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxydsalze entstehenden Verbindungen angenommen werden. So ist die weisse Verbindung, welche direct aus Schwefelsäure und Base sich bildet, identisch mit der, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf schwefelsaures Quecksilberoxyd hervorgebracht wird.

Millon giebt die folgende Zusammenstellung verschiedener Verbindungen der Base (Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 60, S. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 221):

Wasserhaltige Base	$3\,HgO, HgH_2N$	$+ HO$	$+ 2\,HO$,
Kohlensäure-Salz bei 135°C. getrocknet	„	„	$+ CO_2$
Oxalsäure-Salz	„	„	$+ C_2O_3$
Schwefelsäure-Salz	„	„	$+ SO_3$
Salpetersäure-Salz von Soubeiran	„	„	$+ NO_5$
Bromsäure-Salz von Rammelsberg	„	„	$+ BrO_5$.

Auch die folgenden Verbindungen schliessen sich diesen, hinsichtlich ihrer Molecularconstitution an:

Chlorür, beim Waschen des weissen Präcipitats entstehend, $2\,HgO\,HgCl, HgH_2N$.

Jodür, von Rammelsberg erhalten, $2\,HgO\,HgJ, HgH_2N$.

Das von G. Mitscherlich analysirte Salpetersäure-Salz, welches durch die Formel: $2\,HgO, H_3N + NO_5$ ausgedrückt wurde, erscheint als eine Verbindung des Salpetersäure-Salzes der Base mit salpetersaurem Ammoniak als

$$AmO, NO_5 + 3\,HgO, HgH_2N, NO_5.$$

Ein anderes von Mitscherlich analysirtes Salz: $4\,HgO + 3\,(AmO, NO_5)$ würde sein:

$$2\,(AmO, NO_5) + 3\,HgO, HgH_2N, NO_5 + 2\,HO.$$

Die Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in einem grossen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit liefert beim Verdampfen Krystalle des Salzes:

$$AmO, SO_3 + 3\,HgO, HgH_2N, SO_3.$$

Hirzel hält die braune Verbindung Millon's: $4\,HgO, H_3N$ oder $3\,HgO, HgH_2N + HO$ für eine wasserhaltige Verbindung von Stickstoffquecksilber und Quecksilberoxyd: $Hg_3N, HgO + 3\,HO$, und giebt

an, dass sie sich bei Erhitzen ohne Explosion, aber mit eigenthümlichem Zischen zersetze. Durch Einwirkung siedender Lösungen von Ammonsalzen auf gelbes Quecksilberoxyd wurde von ihm eine lange Reihe von Verbindungen erhalten, welche im Allgemeinen den oben erwähnten Verbindungen entsprechen, worin er aber ebenfalls Stickstoffquecksilber annimmt, indem er meint, dass bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak oder Ammonsalzen auf Quecksilberoxyd stets $3\,HgO$ mit H_3N sich zu Hg_3N und $3\,HO$ umsetzen und dass sich das so entstandene Stickstoffquecksilber mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen, 2 Aeq. Constitutionswasser enthaltenden Basen vereinige. Die eine dieser Basen: $HgO(Hg_3N, 2\,HO)$ nennt er Monoxymercurazotin, die andere: $3\,HgO(Hg_3N, 2\,HO)$: Trioxymercurazotin. Die durch Einwirkung von schwefelsaurem Ammon auf Quecksilberoxyd entstehende Verbindung ist z. B. $Hg_3N + HgO, SO_3 + 2\,HO$, das ist: $HgO, Hg_3N, 2\,HO + SO_3$, schwefelsaures Monoxymercurazotin. Sie ist das oben erwähnte Schwefelsäure-Salz: $3\,HgO, HgH_2N + SO_3$ (Liebig's Jahresbericht 1852. S. 419). Schon Rammelsberg hat angedeutet, dass die in Rede stehenden Verbindungen eben so gut Stickstoffquecksilber als Amidquecksilber enthalten können. (Pogg. Annal. Bd. 55, S. 85).

Verbindung mit Stickstoff.

Stickstoffquecksilber: Formel: Hg_3N. — In 100: Quecksilber 95,5, Stickstoff 4,5. — Beim Erhitzen des sogenannten weissen Präcipitats der Officinen (Quecksilberamichlorid) bleibt ein rother, dem rothen Quecksilberoxyd ähnlicher Körper zurück, welcher von Mitscherlich als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Stickstoffquecksilber, als $2\,HgCl + Hg_3N$ erkannt wurde (siehe unten). Plantamour stellte später das Stickstoffquecksilber im isolirten Zustande dar (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 40, S. 115). Man leitet, nach demselben, trocknes Ammoniakgas, in der Kälte, über gelbes, also gefälltes, Quecksilberoxyd, bis es damit vollkommen gesättigt ist, und erhitzt dann die entstandene Verbindung, unter fortwährendem Hinüberleiten von Ammoniakgas, auf 150° C., so lange sich noch Wasser bildet. Das Product besteht aus Stickstoffquecksilber, gemengt mit etwas Quecksilberoxydul, das durch verdünnte reine Salpetersäure ausgezogen werden kann. — Hirzel giebt an, dass für die Darstellung des Stickstoffquecksilbers das gelbe Quecksilberoxyd bei höchstens 40 bis 50° C. getrocknet sein dürfe und dass dann eine Temperatur von 100° C. ausreiche, um es in trocknem Ammoniakgase in Stickstoffquecksilber zu verwandeln. Verdünnte Salpetersäure könne nicht zur Befreiung von Quecksilberoxydul dienen, da diese Säuren die Verbindung in ein weisses Pulver verwandeln (Liebig's Jahresbericht 1852, S. 419).

Das Stickstoffquecksilber ist ein braunes Pulver. Es ist sehr ex-

plosiv, ähnlich wie Jodstickstoff, indess weniger gefährlich zu handhaben, da eine höhere Temperatur und ein stärkerer Druck erforderlich sind, um die Explosion herbeizuführen. Lässt man es durch Erhitzen auf einem Eisenblech detoniren, so entsteht eine Vertiefung oder ein Loch. Erhitzt man eine sehr kleine Menge über der Weingeistlampe auf einer Karte oder auf Papier, so wird diese durchschlagen, ehe das Papier gelb wird. Durch den Schlag eines Hammers erfolgt heftige Detonation. Die Zersetzung ist von Lichtentwickelung begleitet; das Licht ist weiss, am Rande bläulichroth.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf das Stickstoffquecksilber, in der Wärme findet Zersetzung Statt. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit so stark, dass Explosion erfolgt. Concentrirte Salpetersäure giebt damit salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxyd, Salzsäure giebt Quecksilberchlorid und Salmiak. Innig mit Kalihydrat gemengt und erhitzt, liefert es Ammoniak und ein Sublimat von Quecksilber (Plantamour).

Nach Hirzel (a. a. O.) wird das Stickstoffquecksilber schon durch Licht und Feuchtigkeit der Luft allmälig zersetzt. In Wasser verwandelt es sich in 24 Stunden in ein weisses Pulver. Concentrirte Kalilauge verwandelt es in der Kälte langsam, beim Kochen rascher in ein gelbes Pulver, wässeriges Ammoniak langsam in ein gelblich weisses, kohlensaures Ammon in ein erst gelbes, dann weisses Pulver. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst gelb, dann weiss, ohne dass Quecksilber in Lösung geht, verdünnte Salpetersäure macht es weiss. Concentrirte Salzsäure giebt damit unter Zischen ein weisses, beim Erwärmen völlig lösliches Pulver.

Verbindungen mit Schwefel und Selen.

Mit Schwefel bildet das Quecksilber eine dem Oxydul und eine dem Oxyd proportionale Verbindung.

Quecksilbersubsulfuret (Halb-Schwefelquecksilber). Formel: Hg_2S. — In 100: Quecksilber 92,6, Schwefel 7,4.

Der schwarze Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff und Schwefel-Ammonium in den Auflösungen der Quecksilberoxydul-Salze hervorgebracht wird, ist dies Sulfuret. Zur Darstellung desselben mittelst Schwefelwasserstoff wendet man eine Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul, nicht eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul an, da die freiwerdende Salpetersäure oxydirend wirkt. Am bequemsten ist es, eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine verdünnte Auflösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium zu tröpfeln. Auch aus Quecksilberchlorür und den genannten Sulfureten kann es erhalten werden.

Das Halb-Schwefelquecksilber ist getrocknet ein tiefschwarzes Pulver. Es zerfällt schon bei gelindem Erwärmen in Einfach-Schwefel-

quecksilber und Quecksilber, welches letztere in der Form zarter Kügelchen beigemengt bleibt. In einer Retorte erhitzt, giebt es zuerst metallisches Quecksilber aus, dann sublimirt Zinnober.

Quecksilbersulfuret (Einfach-Schwefelquecksilber). Formel: HgS. — Aequivalent: 116 oder 1450. — In 100: Quecksilber 86,2, Schwefel 13,8.

Das Quecksilbersulfuret ist im amorphen Zustande schwarz, im krystallisirten Zustande roth und stellt in diesem letzteren den schon seit den ältesten Zeiten bekannten Zinnober (*Cinnabaris*) dar.

Werden Quecksilber und Schwefel, in dem erforderlichen Verhältnisse, anhaltend verrieben oder geschüttelt, so erfolgt schon die chemische Vereinigung. — Erhitzt man Quecksilber und Schwefel (gewöhnlich nimmt man 6 Thle. Quecksilber auf 1 Thl. Schwefel), so findet die chemische Vereinigung unter schwacher Explosion Statt. — Aus der Auflösung eines Quecksilberoxydsalzes fällen Schwefelwasserstoff und lösliche Sulfurete oder Sulfhydrate das Quecksilbersulfuret, und metallisches Quecksilber verwandelt sich zuerst in dasselbe, wenn man es mit löslichen Supersulfureten schüttelt, z. B. mit einer Schwefelleberlösung.

Das auf dem einen oder anderen dieser Wege bereitete Sulfuret ist amorph und tritt als ein sammetschwarzes Pulver oder eine grauschwarze Masse auf. Hinreichend stark bei Ausschluss der Luft erhitzt, sublimirt es und verwandelt sich dabei in Zinnober. An der Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel und verdampft das Quecksilber. Mit alkalischen Basen oder deren Kohlensäure-Salzen geglüht, verflüchtigt sich Quecksilber und es bleibt eine Schwefelleber zurück.

Den Auflösungsmitteln widersteht das Sulfuret hartnäckig; concentrirte Salpetersäure zersetzt es, bei Digestion, unter Ausscheidung von Schwefel; kräftiger noch wirkt Königswasser darauf. Von mässig verdünnter Salpetersäure wird es so wenig angegriffen, dass man, für qualitative Untersuchungen, die meisten übrigen Schwefelmetalle durch Digestion mit solcher Säure davon trennen kann.

Eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium löst das Sulfuret auf; die Auflösung erstarrt beim Verdampfen zu einer Masse farbloser feiner Nadeln eines Sulfosalzes, der Formel: $KaS, HgS + 5HO$ entsprechend. Wasser zersetzt dies Salz, indem es schwarzes Schwefelquecksilber ausscheidet (Mitscherlich, Lehrbuch).

Unter dem Namen *Aethiops mineralis* wird ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel als Medicament benutzt. Man erhält das Präparat, nach den Vorschriften der meisten Pharmacopoeen, durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel bis zur Extinction des ersteren. Einige Pharmacopoeen geben ein anderes Verhältniss der Materialien an, so dass sich deshalb der Apotheker bei der Anfertigung des Präparats genau an die Vorschrift der Landespharmacopoe halten muss. Das Verreiben wird am besten, unter Befeuchtung mit Wasser, in einer Reibschale von Porzellan vorgenommen.

Man bringt auch wohl, und zwar sehr zweckmässig, das Quecksilber und den Schwefel in eine starke Glasflasche und befestigt diese, eingepackt in Sägespähne, an einen Theil einer Maschine, welche sich in rascher schüttelnder Bewegung befindet, z. B. an den Querbalken der Säge einer Sägemühle.

Der *Aethiops mineralis* muss ein zartes schwarzes oder grauschwarzes Pulver darstellen; vor dem Löthrohre erhitzt mit blauer Schwefelflamme brennen und sich vollständig verflüchtigen, ohne einen weissen Beschlag zu geben (Eisenmohr; *Aethiops antimonialis*, durch Verwechslung). Selbst mit der Loupe darf man nicht Quecksilberkügelchen in demselben wahrnehmen, denn bei anhaltendem Reiben des Quecksilbers mit Schwefel erfolgt chemische Vereinigung zu Sulfuret. Dies beweist der Umstand, dass verdünnte Salpetersäure aus dem Präparate kein Quecksilber auflöst und dass bei Behandlung desselben mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel auflöst, das Sulfuret: HgS zurückbleibt.

Auch durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel lassen einige Pharmacopoeen den *Aethiops mineralis* bereiten, und *Aethiops mineralis via humida paratus* ist das aus Quecksilberoxydsalzlösungen oder aus Chloridlösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte schwarze reine Quecksilbersulfuret: HgS (siehe oben).

Das krystallisirte Quecksilbersulfuret, der Zinnober, findet sich in der Natur und ist, wie schon Seite 636 angegeben worden, das wichtigste Quecksilbererz. Er kommt bisweilen in ausgezeichneten cochenillrothen durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen von grosser Reinheit vor, deren specif. Gewicht 8,1 ist.

Der grösste Theil des in den Handel gebrachten Zinnobers wird durch Sublimation des amorphen Schwefelquecksilbers dargestellt. In Idria, wo beträchtliche Mengen von Zinnober auf diesem Wege bereitet werden, operirt man auf folgende Weise. Man schüttet Quecksilber und gepulverten Schwefel in kleine Fässer, welche im Inneren hervorspringende Leisten haben und welche durch ein Mühlwerk um ihre Axe gedreht werden. In jedes Fass bringt man auf 42 Pfd. Quecksilber 8 Pfd. Schwefel, also etwas mehr, als der Rechnung nach zur Umwandlung in das Sulfuret HgS erforderlich ist. Während des Winters lässt man die Fässer drei Stunden, während des Sommers zwei Stunden umgehen, um eine sehr innige Mischung, zum Theil schon chemische Verbindung, zu bewerkstelligen. Von dem so entstandenen kaffeebraunen Pulver werden 100 Pfd. in gusseiserne Sublimirkolben geschüttet und darin, nachdem ein eiserner Helm aufgesetzt worden ist, gelinde erhitzt, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, den Ueberschuss von Schwefel abzudampfen und die chemische Vereinigung des Quecksilbers mit dem Schwefel, welche unter einer Art von Explosion erfolgt, herbeizuführen. Die eisernen Gefässe überziehen sich sehr bald mit einer Kruste Schwefeleisen, welche dann die fernere Einwirkung des Eisens auf das Schwefelquecksilber hindert. Nachdem die chemische Vereinigung stattgefunden hat, werden die eisernen Helme entfernt, nach dem

Auflockern der Masse irdene Helme aufgesetzt und Vorlagen angelegt; dann wird Sublimationshitze gegeben. Nach beendeter Sublimation und nach dem Erkalten des Apparats nimmt man den Helm ab, zerschlägt ihn und sondert den reinen Zinnober von dem minder rein gefärbten Antheile ab, welcher bei der nächsten Sublimation als Zusatz angewandt wird (Wehrle). — Bei dem Versuche zur Darstellung des Zinnobers durch Sublimation im Kleinen, wird das durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefel mit 6 Thln. Quecksilber bereitete schwarze Sulfuret in einer Arzneiflasche oder in einem kleinen Kolben der Sublimation unterworfen. — Als Nebenproduct gewinnt man Zinnober bei der Darstellung von Antimonchlorid (*Cinnabaris Antimonii*, Seite 578).

Der durch Sublimation erhaltene Zinnober stellt eine dunkelrothe strahlig krystallinische Masse dar. In diesem Zustande kommt indess der Zinnober nicht gewöhnlich in den Handel, er wird meist sogleich in den Anstalten, wo man ihn bereitet, höchst fein präparirt, weil die bei weitem grösste Menge desselben als Malerfarbe Anwendung erleidet und weil die ausgezeichnete rothe Farbe nur bei höchst feiner Zertheilung zum Vorschein kommt.

Es muss bemerkt werden, dass der in den Handel kommende präparirte Zinnober hinsichtlich des Farbentons und des Feuers sehr verschieden ist. Diese Verschiedenheit wird nicht durch die mehr oder minder feine Zertheilung allein bewirkt, sondern Beschaffenheit der Materialien, Methode der Darstellung und, vielleicht hauptsächlich, Behandlung mit gewissen Agentien sind die Ursache davon. Der fast carminrothe chinesische Zinnober ist wegen der Schönheit seiner Farbe besonders gesucht.

In Idria wird der Stückzinnober, nach dem Zerklopfen, mit Wasser zwischen Steinen gemahlen, welche den gewöhnlichen Mühlsteinen gleichen. Je länger man das Mahlen fortsetzt, desto feiner und heller wird der Zinnober. Man rührt dann den Zinnoberbrei zuerst mit kaltem Wasser an und übergiesst ihn dann, wenn dies abgelassen ist, mit heissem Wasser. Den Zinnober, welchen man 40 Stunden gemahlen hat, übergiesst man mit heisser Lauge, und den, welchen man 30 Stunden gemahlen hat, kocht man eine Viertelstunde lang damit, wonach er zu wiederholten Malen mit heissem und kaltem Wasser gewaschen und dann in Schüsseln auf eisernen Platten, unter welche der Zug von den Sublimirgefässen geht, getrocknet wird (Mitscherlich's Lehrbuch). Die vollständige Entfernung des freien Schwefels ist für manche Verwendungen des Zinnobers von Wichtigkeit (siehe unten).

Nach den Angaben Einiger soll die Farbe des Zinnobers erhöht werden, wenn man ihn in gemahlenem Zustande mehrere Monate lang an einem dunkeln Orte, mit Wasser oder sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, unter öfterm Umrühren, stehen lässt.

Die Schönheit des chinesischen Zinnobers wurde vor einigen Jahren einem Gehalte an Schwefelantimon zugeschrieben, was sich indess als unbegründet erwiesen hat. Sublimirt man indess den Zinnober mit

Zusatz von einem Procent Schwefelantimon, so resultirt ein stahlgrauer, nach dem Pulvern braunrother Zinnober, der fein gerieben erst wiederholt mit Schwefelleberlösung gekocht und dann nach völligem Auswaschen mit Salzsäure digerirt, nach Wehrle, ganz dem chinesischen Zinnober gleicht und kein Schwefelantimon enthält.

Auch auf nassem Wege kann Zinnober, und zwar von ausgezeichneter Schönheit, erhalten werden. Lässt man nämlich amorphes Schwefelquecksilber mit einer Auflösung eines Alkalimetallsulfurets in Berührung, so entsteht, bei gewöhnlicher Temperatur in länger Zeit, bei erhöhter Temperatur in kürzerer Zeit, Zinnober, das heisst, so verwandelt sich das amorphe Sulfuret in krystallisirtes Sulfuret.

Zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege sind, besonders in neuerer Zeit, viele Vorschriften gegeben worden. Nach Martius wird ein Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 7 Thln. Quecksilber in einem starken gläsernen Gefässe mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, und das Gefäss, welches nicht völlig angefüllt sein darf, zwischen Sägespähnen eingepackt, an den oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wo durch das beständige Schütteln, binnen 2 bis 3 Tagen, der schönste Zinnober gebildet ist. — Nach Brunner verreibt man 300 Thle. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefel bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen, setzt dem Gemenge alsdann eine Auflösung von 75 Thln. Aetzkali in 400 bis 450 Thln. Wasser, oder eine entsprechende Menge von Kalilauge und Wasser nach und nach zu, erwärmt auf 45° C. und erhält diese Temperatur möglichst gleichförmig ohne sie zu überschreiten. Anfangs muss immer gerieben werden, später nur von Zeit zu Zeit. Das verdunstete Wasser ist zu ersetzen und ganz besonders ist eine, sich etwa zeigende, gallertartige Beschaffenheit der Masse sofort durch Zusatz von Wasser aufzuheben. Nach einigen Stunden fängt die schwarze Farbe an sich zu vermindern, und oft tritt die rothe Farbe mit Schnelligkeit hervor; man digerirt, bis sich das schönste Scharlachroth zeigt. Nach 8 bis 12 Stunden, bei grösseren Mengen erst in längerer Zeit, ist der Process beendet. Nach dem Abwaschen wird der entstandene Zinnober von dem dabei befindlichen metallischen Quecksilber abgeschlämmt. Andere Chemiker geben andere Verhältnisse der Materialien. — Nach Liebig entsteht sehr schöner Zinnober durch Digestion von frisch gefälltem weissen Präcipitat mit einer Auflösung von Ammoniumsupersulfuret, das heisst von mit Schwefel gesättigten Schwefelammonium.

Die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege ist Folge der allmäligen Verwandlung des schwarzen amorphen Sulfurets, welches immer zuerst entsteht, in rothes krystallinisches Sulfuret. Die Krystallisation wird durch die Auflöslichkeit des schwarzen Sulfurets in dem alkalischen Sulfurete begünstigt (siehe oben Seite 653). Lässt man das schwarze Sulfuret, mit *Liquor Beguini* (Bd. II. 2. S. 339) übergossen, längere Zeit stehen, so ändert sich dasselbe in kleine spiessige Krystalle von Zinno-

ber um. Berzelius unterscheidet das schwarze und rothe Quecksilbersulfuret als verschiedene isomere Modificationen.

Der Zinnober wird beim Erhitzen dunkler, fast schwarz; steigert man bei der Erhitzung die Temperatur nicht bis zur Sublimation, so kehrt beim Erkalten die rothe Farbe zurück; im anderen Falle erhält sich die dunkle Farbe, oder wenn man feingepulverten, noch besser, auf nassem Wege bereiteten Zinnober in einer Glasröhre bis zur Sublimation erhitzt und diese dann schnell in kaltes Wasser taucht, so zeigt sich derselbe fast völlig in schwarzes Sulfuret umgewandelt (Fuchs). Das chemische Verhalten des Zinnobers ist im Allgemeinen das des schwarzen Quecksilbersulfurets (S. 653), er zeigt sich nur den Auflösungsmitteln noch schwieriger zugänglich. Er wird nur durch anhaltende Digestion mit Königswasser zersetzt. Wird Zinnober mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, so färbt sich derselbe fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und ein ammoniakalisches Quecksilbersalz entsteht. Man kann diese Reaction als Erkennungsmittel des Zinnobers in rother Farbe benutzen (Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 75. S. 239).

Die Reinheit des präparirten Zinnobers, welcher, wie schon erwähnt, vorzugsweise als Farbe benutzt wird, so namentlich auch bei der Fabrikation von rothem Siegellack und beim rothen Druck, aber auch in einige ältere Medicamente eingeht, ist leicht zu ermitteln. Im Platinlöffel und auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, muss er sich vollständig verflüchtigen (Mennige, Ziegelmehl, Eisenoxyd, Chromroth). Mit Salpetersäure übergossen darf er nicht braun werden (Mennige). Enthält er freien Schwefel, so färbt er im angefeuchteten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer und Messing dunkler, unter Bildung von Schwefelkupfer, und wird dadurch selbst auch dunkler und missfarbig. Er ist dann ungeeignet zum Rothdruck mit Kupferplatten oder zum Malen mittelst Messingschablonen (Spielkarten). Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali lässt sich der freie Schwefel entfernen und das Gelbwerden einer solchen Lösung beim Erhitzen mit Zinnober ist auch das Anzeichen von freiem Schwefel (Karmarsch, Pharmac. Centralbl. 1855, S. 300).

Selenquecksilber. Die Verbindungen des Quecksilbers mit Selen sind wenig gekannt. Selenquecksilber, Hg Se, kommt sparsam in der Natur vor und begleitet nicht selten das Selenblei. Es sublimirt beim Erhitzen zu einer grauen metallglänzenden krystallinischen Masse, die den Lösungsmitteln hartnäckig widersteht. Auch beim Erhitzen des Selenschlamms (Bd. II. 1, S. 345) erhält man dies Sublimat.

Verbindungen mit den Halogenen.

Mit Chlor bildet das Quecksilber das dem Oxydul entsprechende Chlorür: $Hg_2 Cl$, und das dem Oxyd proportionale Chlorid: Hg Cl. Jenes ist in Wasser so gut wie unlöslich, dieses ist leicht löslich darin.

Quecksilberchlorür. (Halbchlorquecksilber, Einfachchlorquecksilber; *Hydrargyrum muriaticum mite*, *Hydrargyrum chloratum mite*, *Calomel*, *Mercurius dulcis*, *Panacea mercurialis*, *Manna Metallorum*, *Draco mitigatus;* Versüsstes Quecksilber!) — Formel: Hg_2Cl; Aequivalent: 235,46 oder 2943,2. — In 100: Quecksilber 85, Chlor 15.

Das Quecksilberchlorür findet sich, jedoch selten, in der Natur, auch krystallisirt (Quecksilberhornerz). — Es ist ein äusserst wichtiges und sehr geschätztes Medicament und wird deshalb für die arzneiliche Benutzung in beträchtlicher Menge bereitet. Die Bereitung kann auf trocknem Wege und auf nassem Wege geschehen, indem man entweder das Chlorid mit der erforderlichen Menge Quecksilber sublimirt ($HgCl$ und Hg geben Hg_2Cl), oder indem man eine Quecksilberoxydulsalz-Lösung mit Salzsäure oder Kochsalz fällt (Hg_2O und HCl geben Hg_2Cl und HO).

Zur Darstellung auf trocknem Wege verreibt man 4 Thle. Quecksilberchlorid und 3 Thle. metallisches Quecksilber in einer Reibschale, unter Besprengung mit Weingeist, schüttet das Gemisch in einen Kolben, in Digerirflaschen oder in Arzneiflaschen, welche nicht sehr blasig und nicht zu dick im Glase, namentlich auch nicht zu ungleich dick sein dürfen, in solcher Menge, dass nur der vierte, höchstens der dritte Theil derselben davon erfüllt wird, verschliesst sie mit einem lose aufgesteckten Kreidestöpsel, stellt sie in das Sandbad der Capelle und giebt zuerst gelindes, später stärkeres Feuer bis zur Beendigung des Sublimationsprocesses.

Anfangs umschüttet man die Sublimirgefässe ziemlich hoch hinauf mit Sand, sobald aber durch gelindes Erhitzen die Feuchtigkeit vollständig entwichen ist, entblösst man dieselben vom Sande so weit als sie leer sind. Bei nicht zu kleinen Sublimirgefässen und bei nicht ungebührlich verstärkter Hitze hat man weder ein Verdampfen von Calomel noch ein Verstopfen der Oeffnung durch das Sublimat zu befürchten; die Operation gelingt äusserst leicht. Von Zeit zu Zeit kann man, mittelst eines Pfeifenstieles oder eines Drahtes, die Oeffnungen der Sublimirflasche sondiren, und vorsichtig auch untersuchen, ob der Boden noch bedeckt ist mit zu sublimirender Masse. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Sublimirgefässe; auf dem Boden derselben findet sich gewöhnlich eine Spur von leichter röthlicher Erde.

Das erhaltene Sublimat von Calomel, welches sich unmittelbar nach der Darstellung nicht leicht, nach einigen Tagen sehr leicht vom Glase ablöst (Mohr), besteht, bei zweckmässiger Leitung des Feuers, dem grössten Theile nach aus einer strahlig krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Masse, nur nach oben hin finden sich lose Krystalle und ganz oben ein weisses pulveriges Sublimat, welches man, da es Chlorid enthalten kann und meist enthält, weil dies flüchtiger ist als das Chlorür, sorgfältig trennt und zu einer nächsten Sublimation zurücklegt. Nach Abscheidung dieses oberen pulverigen Antheils scheint mir eine nochmalige Sublimation des Uebrigen nicht erforderlich. Die neueste preussische Pharmacopoe schreibt eine solche wiederholte Sublimation vor.

Auch auf indirectem Wege, nämlich durch Sublimation von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz und Quecksilber, lässt sich das sublimirte Calomel darstellen, und dieser Weg pflegt wohl bei der fabrikmässigen Bereitung eingeschlagen zu werden. Man verwandelt 2 Thle. Quecksilber durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ($2^1/_2$ bis 3 Thle.) in schwefelsaures Quecksilberoxyd, vermischt die trockne Masse, unter Befeuchten mit etwas Wasser, noch mit 2 Thln. Quecksilber, setzt nach dem Trocknen $1^1/_2$ Thl. abgeknistertes Kochsalz hinzu, mengt innig und sublimirt. Der Proces wird auf folgende Weise verdeutlicht:

Hg und $2SO_3$ geben HgO, SO_3 und SO_2

HgO, SO_3 und Hg geben Hg_2O, SO_3

Hg_2O, SO_3 und $NaCl$ geben NaO, SO_3 und Hg_2Cl.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Sublimat von Calomel wird für die arzneiliche Verwendung nun in ein möglichst zartes Pulver verwandelt, wird präparirt. Am zweckmässigsten wendet man zum Zerreiben eine Reibschale von unglasirtem Porzellan an, da diese so hart ist, dass, wie mir vielfache Prüfungen gezeigt haben, kaum Spuren davon abgerieben werden. Reibschalen von Serpentin sind viel zu weich; in denselben geriebenes Calomel hinterlässt beim Erhitzen im Platinlöffel stets einen nicht unbeträchtlichen leichten erdigen Rückstand. Ich habe bis 4 Proc. davon erhalten. Das Präpariren auf einer mattgeschliffenen Glasplatte oder auf Marmor ist nicht zu empfehlen, da das Alkali des Glases und der kohlensaure Kalk des Marmors zersetzend einwirken, nämlich Oxydul abscheiden und so das Präparat grau färben. Zur Entfernung von etwa vorhandenem Chlorid wird das präparirte Calomel sorgfältig mit kaltem reinen Wasser abgerieben, auf einem Filter ausgesüsst und dann beim Ausschlus des Lichts getrocknet. Behandlung mit kochendem Wasser ist unnöthig, vielleicht sogar nachtheilig, Behandlung mit salmiakhaltigem Wasser höchst schädlich; Weingeist scheint mir vor Wasser keinen Vorzug zu verdienen.

Um das lästige Präpariren zu umgehen, hat man immer darnach getrachtet, dass Calomel bei der Sublimation sogleich in Form eines zarten Staubes zu erhalten. Auf verschiedenen Wegen ist dies zu erreichen. In England erhitzt man das Calomel (oder die Ingredienzien zur Bildung desselben) in eisernen röhrenförmigen Retorten und lässt die Dämpfe in einen kleinen aus Backsteinen gemauerten Raum treten, operirt also im Allgemeinen wie bei der Fabrikation der Schwefelblumen. Da das Eisen der Retorte etwas Calomel zersetzt, so wird etwas Quecksilberchlorid im Ueberschuss angewandt. — Mohr hat, nach Soubeiran's Vorgange, einen Apparat construirt, bei welchem die Calomeldämpfe mittelst eines Luftstroms (der durch einen Blasebalg oder eine Aspirations-Vorrichtung zu erzeugen ist) in einen hölzernen Kasten geleitet werden (Commentar zur Preuss. Pharmacopoe). Bauersachs konnte indess mit diesem Apparate kein genügendes Resultat erhalten. — Früher liess man in England und Frankreich die Calomeldämpfe in einen Ballon treten, in den

von der entgegengesetzten Seite Wasserdämpfe einströmten, wodurch sogleich höchst fein zertheiltes Calomel niedergeschlagen wird. Es scheint aber, als ob die Wasserdämpfe in höherer Temperatur etwas zersetzend wirkten.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege ist zuerst von Scheele empfohlen worden. Man erhält, wie schon oben gesagt, einen Niederschlag von Quecksilberchlorür, wenn man die Auflösung irgend eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure oder mit der Auflösung eines Chlorids vermischt, und es kommt nur darauf an, so zu operiren, dass dem Niederschlage sich nicht ein basisches Salz oder ein Doppelsalz beimengt, zu deren Bildung die Quecksilberoxyde bekanntlich so sehr geneigt sind. Man bereitet sich eine, von Oxydsalz möglichst freie, Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (siehe dies), verdünnt dieselbe, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure, damit nicht Ausscheidung von basischem Salze stattfinde, stark mit Wasser, und setzt zu derselben, möglichst rasch und unter starkem Umrühren, eine verdünnte Auflösung von Kochsalz, welche man mit Salzsäure angesäuert hat, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird dann zuerst durch Decanthiren, Aufgiessen von Wasser, zuletzt auf dem Filter ausgesüsst und bei Ausschluss von Licht getroknet. Die Anwendung von Salmiak zur Abscheidung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege ist ganz unstatthaft, weil dabei die Bildung von ammoniakalischen Doppelverbindungen nicht vollständig vermieden werden kann.

Leitet man in eine bei ohngefähr 50° C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid Schwefligsäuregas, so scheidet sich Quecksilberchlorür als schimmerndes Pulver aus. Nach Digestion der mit dem Gase gesättigten Flüssigkeit lässt man erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag aus. Das Filtrat enthält meist noch Chlorid, welches durch wiederholte Behandlung mit schwefliger Säure in Chlorür verwandelt werden kann. Wöhler meint, dass dieser Weg der Bereitung des Chlorürs für die Benutzung desselben als Medicament ein sehr geeigneter sein werde, da das so erhaltene Präparat die krystallinische Beschaffenheit des sublimirten Präparats habe (Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 90, Seite 124).

Das sublimirte Quecksilberchlorür bildet, wie schon oben angeführt, etwas durchscheinende, strahlig krystallinische, gleichsam geschmolzene Massen oder isolirte Krystalle, welche rhombische Prismen sind. Geritzt giebt es einen fast citrongelben Strich und präparirt ein gelblich weisses Pulver. Das präcipitirte Chlorür ist im Allgemeinen lockerer als das präparirte, und seine Farbe ist rein weiss oder fast rein weiss. Das specif. Gewicht ist 7,176, das specif. Gewicht seines Dampfes ist 8,2 so dass 1 Vol. desselben 1 Vol. Quecksilberdampf und $1/2$ Vol. Chlorgas enthält. Das Chlorür verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, etwas weniger leicht als das Chlorid, jedoch entsteht bei wiederholten Sublimationen etwas Chlorid, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, so dass also das früher gebräuchliche oft wiederholte Sublimiren des Präparats, behufs der vermeinten vollständigeren Versüssung, unzweck-

mässig war. Am Lichte wird es grau gefärbt, durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Von Wasser, auch von Weingeist und Aether, wird das Chlorür so gut wie nicht aufgelöst, denn eine Flüssigkeit, welche nur $^1/_{25000}$ Salzsäure enthält, wird noch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bemerkbar getrübt. Auch verdünnte Säuren wirken, besonders in der Kälte, so gut wie nicht darauf. Mit Salzsäure gekocht, wird Chlorid gebildet unter Abscheidung von Quecksilber; concentrirte heisse Schwefelsäure giebt damit schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chlorid; Salpetersäure giebt Salpetersäure-Salz und Chlorid. Chlor wird davon schnell absorbirt, indem Chlorid gebildet wird; Jod und Brom wirken auf ähnliche Weise.

Die Auflösungen der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie die Auflösungen der Kohlensäure-Salze derselben schwärzen das Chlorür durch Abscheidung von Oxydul. Kermes und Goldschwefel geben mit demselben Schwefelquecksilber und Antimonchlorid, wenn man sie damit verreibt, was wegen der häufigen Verordnung mit den genannten Körpern zu wissen nöthig ist. Nur im vollkommen trocknen Zustande findet keine Zersetzung Statt. Blausäure und blausäurehaltige Wässer bilden damit Quecksilbercyanid und Salzsäure, unter Abscheidung von Quecksilber (Hg_2Cl und HCy geben $HgCy$ und HCl und Hg); Auflösungen von Chloriden, wie von Kochsalz, von Salmiak u. a. m., geben damit theils auflösliche, theils unauflösliche Doppelverbindungen. Auflösungen von schwefligsauren Alkalien geben unter Abscheidung von Quecksilber ein Doppelsalz von schwefligsaurem Alkali und schwefligsaurem Quecksilberoxyd (siehe schwefligsaures Quecksilberoxyd).

Die Prüfung des in den Officinen vorräthigen Quecksilberchlorürs ergiebt sich im Allgemeinen aus dem Vorstehenden. Es muss im präparirten Zustande den gehörigen Grad von Feinheit besitzen; es muss gelblich weiss sein, ohne einen Stich ins Graue (Reduction durch Licht; Oxydul durch den Präparirstein); im Platinlöffel erhitzt, muss es sich vollständig verflüchtigen (erdige Substanzen aus der Reibschale; absichtliche Verfälschungen mit nicht flüchtigen Körpern); mit Wasser in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme geschüttelt, darf die abfiltrirte, vollkommen klare Flüssigkeit nicht getrübt werden, wenn man auf die Oberfläche derselben mit einem Glasstabe einen Tropfen einer Zinnchlorürauflösung bringt, und eben so wenig dürfen Schwefelwasserstoff und Alkalien darin eine Färbung oder einen Niederschlag erzeugen (Quecksilberchlorid).

Quecksilberchlorür-Ammoniak. Nach H. Rose absorbirt das Quecksilberchlorür $^1/_2$ Aeq. Ammoniak und wird dadurch schwarz. Die entstandene Verbindung $2\,Hg_2Cl, H_3N$ verliert schon an der Luft das Ammoniak durch Verdunstung, und es bleibt Chlorür zurück.

Quecksilberamichlorür: Hg_2Cl, Hg_2Ad. — In 100: Quecksilber 88,6, Amid 3,5, Chlor 7,9. Quecksilberchlorür mit Ammoniak-

flüssigkeit digerirt, wird schwarz, indem sich eine unlösliche Verbindung von Quecksilberchlorür und Quecksilberamidür und gleichzeitig Salmiak bildet, welcher letztere vom Wasser gelöst wird:

$2\,Hg_2Cl$ und $2\,H_3N$ geben Hg_2Cl, Hg_2H_2N und H_4NCl.

Die trockne Verbindung ist dunkelgrau. Sie giebt erhitzt Stickstoffgas und Ammoniakgas, dann, unter Erglimmen, ein Sublimat von Calomel und Quecksilber. Kochendes Wasser zersetzt sie nicht. Es war Kane, welcher zuerst die Constitution dieser Verbindung ermittelte, und Ullgren hat Kane's Analyse bestätigt, indem er fand, dass die Verbindung durch Salzsäuregas in ein Gemisch von Quecksilberchlorür und Salmiak verwandelt wird, ohne dass eine Spur von Wasser auftritt.

Quecksilberchlorid. (Einfachchlorquecksilber, ätzendes Quecksilbersublimat, *Mercurius sublimatus corrosivus*, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*). — Formel: HgCl. Aeq. 135,46 oder 1693,2. In 100: Quecksilber 73,8, Chlor 26,2. — Die neueste preussische Pharmacopoe führt das Präparat als *Hydrargyrum bichloratum corrosivum* auf (Doppelt-Chlorquecksilber) nach der Formel: $Hg^{\prime}Cl_2$.

Quecksilberoxyd löst sich reichlich in heisser Salzsäure, die Auflösung enthält das dem Oxyd proportionale Chlorid und liefert beim Erkalten oder Abdampfen Krystalle desselben.

Wird Quecksilber in einem Strome Chlorgas erhitzt, so verbrennt es mit blasser Flamme zu einem weissen Sublimate von Quecksilberchlorid. Auf diese Weise wurde das Chlorid fabrikmässig in England von Thomson bereitet.

Gewöhnlich stellt man sich das Quecksilberchlorid in chemischen Fabriken durch Sublimation eines Gemisches aus gleichen Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd (siehe dies) und Kochsalz in weithalsigen Retorten dar:

HgO, SO_3 und $NaCl$ geben NaO, SO_3 und $HgCl$.

Um das Entstehen von Quecksilberchlorür aus dem dem schwefelsauren Quecksilberoxyde fast immer in geringer Menge beigemengten Oxydulsalze zu verhüten, setzt man dem zu sublimirenden Gemenge meistens etwas Braunstein zu. Wegen der Giftigkeit der Dämpfe des Quecksilberchlorids umgiebt man den Mantel des Schornsteins, unter welchem die Capellen stehen, mit Glasfenstern, damit keine Dämpfe in das Arbeitslocal dringen können. Das Quecksilberchlorid sublimirt zwar leicht, noch leichter als das Chlorür, aber da das Sublimat leicht schmilzt und dann auf den erhitzten Boden des Sublimirgefässes herabtropft, so hat man ein Zerspringen desselben eher zu fürchten als bei der Sublimation von Calomel. Gegen das Ende der Sublimation steigert man die Temperatur rasch bis zum anfangenden Schmelzen, um dem Sublimate die dichte krystallinische Beschaffenheit zu ertheilen. — Bei dem niedrigen Preise der Salpetersäure kann man auch, nach Wittstein, 6 Thle. Quecksilber in einem Gemische aus 15 Thln. Salzsäure von 1,13 specif. Gewicht und 10 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in einer

Retorte auflösen, die Lösung in der Retorte selbst zur Trockne eindampfen und den Rückstand bis zur Sublimation erhitzen, nachdem man die Retorte hoch mit Sand umschüttet und eine trockne Vorlage angelegt hat.

Das sublimirte Quecksilberchlorid stellt eine durchsichtige krystallinische Masse von 5,4 specif. Gewicht dar, welche geritzt keinen gelben Strich giebt und zerrieben kein gelblichweisses, sondern ein weisses Pulver liefert. Bei vorsichtiger Sublimation erhält man Krystalle; diese sind verschieden von denen, welche aus einer Lösung des Chlorids gewonnen werden können, lassen sich jedoch aus jenen ableiten. Bei ohngefähr 265° C. schmilzt das Chlorid zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 293° C. siedet. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 9,420, so dass in 1 Vol. desselben 1 Vol. Quecksilberdampf und 1 Vol. Chlorgas enthalten ist.

Nach Poggiale bedarf das Chlorid bei 0° C. 16 Thle., bei 20° C. 12 Thle., bei 80° C. 4 Thle., bei 100° C. 2 Thle. Wasser, um gelöst zu werden. Leichter noch ist es in Alkohol, Weingeist und Aether löslich, indem von kaltem Alkohol nur $2^1/_3$ Thl., von siedendem $1^1/_6$ Thl., von Aether 3 Thle. zur Lösung erforderlich sind. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Aether, so geht das Chlorid in diesen über. Beim Verkochen aller Lösungen verflüchtigt sich etwas Chlorid mit dem Auflösungsmittel.

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer; diese Reaction wird durch die Chlorobasen, z. B. durch Kochsalz oder Salmiak, aufgehoben. Am Lichte wird die Lösung zersetzt, es scheidet sich Calomel aus, Sauerstoff entweicht und die Flüssigkeit enthält Salzsäure. Die Hälfte des Chlors wirkt also zersetzend auf Wasser, wie es das freie Chlor thut. Die Wirkung auf organische Substanzen ist ähnlicher Art; die Hälfte des Chlors entzieht dieser Wasserstoff, so dass Calomel und Salzsäure entstehen, besonders schnell im Sonnenlichte. Eiweiss wird durch eine Lösung von Quecksilberchlorid sehr stark gefällt, und deshalb giebt Eiweiss das beste Gegengift ab bei Vergiftungen mit dem so äusserst giftigen Sublimat. Weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, noch überhaupt eine Sauerstoffsäure, zerlegt das Chlorid; Salpetersäure und auch Salzsäure lösen es aber in beträchtlicher Menge auf.

Die Lösung des Quecksilberchlorids verhält sich in mehreren Fällen gegen Reagentien wie die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes, in anderen Fällen aber abweichend, wie oben Seite 648 ausführlich angegeben worden ist. Auf Kupfer scheidet dieselbe sogleich Quecksilber ab; auf metallischem Gold bleibt aber ein Tropfen der Auflösung unverändert; wenn man indess die benetzte Stelle mit Zink oder Eisen berührt, so entsteht sogleich ein bläulicher Fleck auf der Oberfläche des Goldes, indem sich das unedle Metall auflöst.

Die Prüfung des Quecksilberchlorids wird aus dem Mitgetheilten erkannt; es muss sich vollständig in Wasser auflösen (Calomel) und die Auflösung muss sich auf angegebene Weise verhalten.

Man wendet das Quecksilberchlorid als Medicament an; es dient zur Bereitung anderer Medicamente (Calomel, Jodquecksilber, weisser Präcipitat), erleidet mehrfache Anwendung zu technischen Zwecken, so zum Aetzen in Stahl, in der Kattundruckerei als Reservage, und ist von Kyan als Mittel gegen die Trockenfäule des Holzes empfohlen worden (Kyanisiren des Holzes).

Verbindungen des Quecksilberchlorids mit anderen Chloriden. Das Quecksilberchlorid bildet mit anderen Chloriden sehr ausgezeichnete Doppelchloride, in denen das Quecksilberchlorid als das negative Chlorid zu betrachten ist, und gegen das andere, positive Chlorid gleichsam die Rolle einer Säure spielt. v. Bonsdorff zählt deshalb das Quecksilberchlorid zu den Chlorosäuren, und nennt die Salze, welche es mit den Chlorobasen bildet: Chlorohydrargyrate. Die interessantesten sollen im Folgenden beschrieben werden; sie sind von v. Bonsdorff untersucht (Pogg. Annal., Bd. 17, Seite 115).

Kalium-Quecksilberchlorid. Wenn man eine gewogene Menge von Chlorkalium im Wasser löst, die Lösung bei 30° C. mit gepulvertem Quecksilberchlorid sättigt, und ihr hierauf noch eben so viel Chlorkalium zusetzt, als angewandt worden war, so erhält man beim Verdunsten grosse durchsichtige rhombische Prismen von: $KaCl, HgCl + HO$. Verdampft man die Lösung ohne Zusatz von Chlorkalium, so resultiren feine Nadeln des Salzes: $KaCl, 2HgCl + 2HO$. Gleiche Aequivalente Chlorkalium und Quecksilberchlorid geben nämlich immer das letztere Salz, durch noch 1 Aeq. Chlorkalium mehr wird das erstere Salz erhalten (Rammelsberg, Pogg. Annal., Bd. 90, Seite 34). Sättigt man eine Auflösung von Chlorkalium bei 60° C. mit Quecksilberchlorid, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer Masse von zarten Nadeln, welche der Formel: $KaCl, 4HgCl + 4HO$ entsprechen.

Natrium-Quecksilberchlorid. Chlornatrium bildet mit dem Quecksilberchlorid nur die Verbindung: $NaCl, 2HgCl + 4HO$, welche in schönen sechsseitigen Prismen krystallisirt.

Ammonium-Quecksilberchlorid. Ammoniumchlorid und Quecksilberchlorid können sich in mehreren Verhältnissen vereinigen. Eins von diesen Doppelchloriden ist schon sehr lange unter dem Namen Alembrothsalz (*Sal Alembroth*) bekannt. Es krystallisirt in flachen rhombischen Prismen, hat die Formel: $AmCl, HgCl + HO$ und ist isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalze. Es verliert in trockner Luft das Wasser, ohne seine Gestalt zu verändern. Man erhält es durch Auflösen von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Quecksilberchlorid in Wasser und Abdampfen. — Kane erhielt aus einer Auflösung von 1 Aeq. Salmiak und 2 Aeq. Quecksilberchlorid die Salze: $AmCl, 2HgCl$ und $AmCl, 2HgCl + HO$, das erstere in Rhomboëdern, das zweite in langen seidenglänzenden Nadeln. Die Bildung leicht löslicher Doppelchloride ist die Ursache der Leichtlöslichkeit des Quecksilbersublimats

in salmiakhaltigem Wasser. Eine solche Lösung darf nicht für eine reine Chloridlösung angesehen werden.

Barium-Quecksilberchlorid: $BaCl, 2 HgCl + 4 HO$ und Strontium-Quecksilberchlorid: $SrCl, 2 HgCl + 2 HO$ treten in bestimmbaren Krystallen auf.

Calcium-Quecksilberchlorid. Es können zwei Verbindungen der beiden Chloride erhalten werden. Löst man Quecksilberchlorid bis zur Sättigung in einer Auflösung von Chlorcalcium auf, so scheiden sich schöne luftbeständige Tetraëder aus, der Formel: $CaCl, 5 HgCl + HO$ entsprechend. Nach Abscheidung dieser Krystalle giebt die Flüssigkeit, beim Verdunsten in gelinder Wärme, grosse prismatische Krystalle von $CaCl, 2 HgCl + 6 HO$, welche sehr zerfliesslich sind.

Magnesium-Quecksilberchlorid. Die Salze: $MgCl, 3 HgCl + HO$ und $MgCl, HgCl + 6 HO$ sind beide zerfliesslich.

Nickel-Quecksilberchlorid. Es können zwei Verbindungen der beiden Chloride erhalten werden, von denen die eine, wie die Calciumverbindung, in Tetraëdern krystallisirt.

Manganchlorür, Eisenchlorür und Chlorzink geben mit Quecksilberchlorid die isomorphen Salze: $RCl, HgCl + 4 HO$. Die Doppelchloride von Zink und Mangan sind in einer Beziehung interessant. Löst man nämlich in deren Auflösung Quecksilberchlorid in Ueberschuss auf, so erhält man dasselbe beim Verdampfen der Auflösung in sehr schönen grossen Krystallen, wie man sie auf anderen Wegen nicht bekommen kann. — Chlorkobalt und Kupferchlorid geben ähnliche krystallisirbare Salze, aber mit Chlorblei konnte keine Verbindung erhalten werden (v. Bonsdorff).

Quecksilberchlorid und schwefligsaures Ammon. Man erhält die Verbindung: $2 (AmO, SO_2) + 3 HgCl$, wenn man eine heissgesättigte Lösung von Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung von schwefligsaurem Ammon giebt. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und giebt bei Erhitzen ihrer Lösung Quecksilberchlorür und schweflige Säure (Péau St. Gilles, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, Seite 269, auch Seite 266; Liebig, Jahresbericht 1852, Seite 418; siehe auch schwefligsaures Quecksilberoxyd).

Quecksilberchlorid und essigsaures Kupferoxyd. Aus den vermischten, kalt gesättigten Lösungen von neutralem essigsauren Kupferoxyd und Quecksilbersublimat setzen sich allmälig concentrisch strahlige Halbkugeln von tiefblauer Farbe ab, der Formel: $2 CuO, AcO_3 + 2 HgCl$ entsprechend. Kaltes Wasser wirkt wenig auf die Verbindung, siedendes Wasser scheidet ein hellgrünes Pulver ab und Quecksilberchlorid geht in Lösung (Hütteroth und Wöhler).

Quecksilberchlorid und chromsaures Kali. Aus einer Auflösung von gleichen Aequivalenten Quecksilberchlorid und zweifachchromsaurem Kali schiessen beim Erkalten oder Verdampfen rothe harte Krystalle an, welche nach der Formel: $HgCl, KaO, 2 CrO_3$ zusammen-

gesetzt sind (Millon, Darby). — Vermischt man eine Auflösung von 2 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. neutralem chromsauren Kali, und fügt man soviel Salzsäure hinzu, als zum Auflösen des entstandenen Niederschlags von chromsaurem Quecksilberoxyd erforderlich ist, so liefert die Flüssigkeit beim Verdampfen kleine blassrothe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Krystalle, der Formel: $2\,HgCl, KaO, CrO_3$ entsprechend (Darby).

Quecksilberchlorid und chromsaures Ammon. Aus einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaurem Ammon scheidet sich beim Verdampfen das Doppelsalz: $HgCl + AmO, 2\,CrO_3 + HO$ in rothen, grossen, sechsseitigen Prismen aus (Abel und Richmond, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, Seite 253). Das Salz wurde früher von Darby für $HgCl, H_3N, 2\,CrO_3$ gehalten (ebend. Bd. 65, Seite 306). — Die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdampfen das Salz: $HgCl + 3\,(AmO, 2\,CrO_3)$ in rothen Nadeln (Abel und Richmond).

Quecksilberoxychloride. (Basische Chloride.) Oxychloride des Quecksilbers bilden sich auf sehr verschiedene Weise. So wenn Quecksilberoxyd auf Sublimatlösung wirkt, wenn Sublimatlösung unvollständig mit Kali oder Natron gefällt, oder mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt wird, und wenn Chlor auf Quecksilberoxyd einwirkt. Die neuesten Untersuchungen über diese Verbindungen sind von Millon und Roucher (Millon, Berzelius' Jahresbericht, Bd. 27, Seite 181; Journal für praktische Chemie, Bd. 49, Seite 216; Roucher, Journal für praktische Chemie, Bd. 49, Seite 363). Das Quecksilberchlorid vereinigt sich nach diesen mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd, und es ist schwierig, nicht Gemenge der verschiedenen Verbindungen zu erhalten. Mehrere derselben können in verschiedenen Modificationen auftreten, was davon kommt, dass sich bald das gelbe, bald das rothe Oxyd darin findet.

Die Resultate der Untersuchung Millon's sind in dem Folgenden enthalten. Man bereitet sich zur Darstellung der Verbindungen zunächst eine bei 15°C. gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid und eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, die völlig frei sein muss von neutralem kohlensauren Kali. Das letztere Salz fällt nämlich aus der Chloridlösung anfangs reines Oxyd, nur das erstere fällt sogleich Oxychlorid.

Die Verbindung: $HgCl, 2\,HgO$ (Bisoxychlorid, zweifach-basisches Chlorid) wird erhalten, wenn man 1 Vol. der Lösung des zweifach-kohlensauren Kalis mit 6 bis 10 Vol. Chloridlösung vermischt, umrührt und den entstandenen Niederschlag sogleich abfiltrirt. Sie ist, so bereitet, ein ziegelrothes, nicht krystallinisches Pulver. In diesem Oxychloride ist gelbes Oxyd enthalten, welches man durch Kali daraus abscheiden kann. — Wird 1 Vol. der Lösung des Kalisalzes mit 3 bis 4 Vol. Chloridlösung vermischt, wohl umgerührt und stehen gelassen, so

bildet sich im ersten Augenblick ein lebhaft gelber Niederschlag, aber dieser bekommt sehr bald, besonders beim Umschütteln, eine lebhaft rothe Farbe, nachher einen Stich in Purpur und zuletzt ins Violette. Er ist dann schwer geworden, so dass er leicht zu Boden fällt, und erscheint etwas krystallinisch. Er ist dieselbe Verbindung wie die vorhergehende und enthält ebenfalls gelbes Oxyd.

Vermischt man 1 Vol. der Kalisalzlösung mit 3 Vol. der Quecksilberchloridlösung, so sieht man, beim heftigen Umrühren mit einem Glasstabe, an den Stellen, wo dieser die Glaswand reibt, schwarze Striche sich bilden. Man giesst dann die Masse aus dem Glase, macht darin eine neue Mischung und schüttelt diese tüchtig um. Der Niederschlag bekommt nun eine dunklere Farbe, welche bald in glänzend schwarz übergeht, er wird schwer und lässt sich leicht auswaschen. Die chemische Zusammensetzung desselben ist die des vorhergehenden Oxychlorids, nämlich HgCl, 2 HgO, aber es findet sich darin rothes Oxyd, welches bei der Behandlung mit Kali zurückbleibt. Die kleine Menge der an der Glaswand entstandenen schwarzen Verbindung hat den ausgeschiedenen Niederschlag disponirt ebenfalls schwarz zu werden. Nach Mitscherlich ist es die Krystallisationskraft, welche diese Umänderung herbeiführt, und unterscheiden sich das ziegelrothe und das schwarze Oxychlorid nur durch verschiedene Dichtigkeit.

Das Oxychlorid: HgCl, 3 HgO (Teroxychlorid, Dreifach-basisches Chlorid) wird erhalten, wenn man die erwähnten beiden Lösungen (des Kalisalzes und Quecksilberchlorids) zu gleichen Volumen vermischt und die Mischung ruhig stehen lässt. Sie fängt bald an sich zu trüben und sich mit goldglänzenden, dem Musivgold ähnlichen Schuppen der Verbindung zu füllen. Diese halten sich beim Auswaschen glänzend, aber die Farbe fängt an sich ins Graue oder Braune zu ziehen. Kali scheidet gelbes Oxyd daraus ab.

Vermischt man 1 Vol. der Chloridlösung mit 4 bis 6 Vol. Kalisalzlösung, also mit einem grossen Ueberschusse der letzteren, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; aber nach einiger Ruhe fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, und es entsteht an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Krystallkruste, die allmälig grösser wird. Diese ist das Oxychlorid: HgCl + 4 HgO (Quateroxychlorid, Vierfachbasisches Chlorid). Dies Oxychlorid setzt sich aus allen Flüssigkeiten ab, welche von den vorhergehenden Oxychloriden abfiltrirt worden sind, wenn man dieselben stehen lässt, und wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid in der Wärme unvollständig mit Kalihydrat ausfällt. Kali scheidet daraus rothes Oxyd ab. Alle übrigen Oxychloride verwandeln sich in dies, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, und aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten glänzende, dem Musivgold gleichende Schuppen ab, welche ebenfalls dies Oxychlorid sind, aber das gelbe Oxyd enthalten.

Wie schon gesagt, fällt neutrales kohlensaures Kali aus Quecksilber-

chloridlösung zuerst gelbes Oxyd; es findet dabei keine Entwickelung von Kohlensäure Statt, es entsteht also zugleich zweifach-kohlensaures Kali, und in Folge hiervon scheidet sich dann Oxychlorid aus. Da zweifach-kohlensaures Kali und Natron eine Auflösung von Quecksilberchlorid nicht sogleich fällen, so kann man die letztere benutzen, um die Gegenwart von neutralem Carbonat in den Bicarbonaten nachzuweisen.

Von Roucher (a. o. a. O.) sind sechs Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilberoxyd dargestellt worden, worin das erstere zu dem letzteren in dem Verhältnisse steht von

$$1 : \frac{1}{2} : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

Die Verbindung aus gleichen Aequivalenten konnte nicht erhalten werden. Jn jeder dieser Verbindungen kann das Quecksilberoxyd als rothe und gelbe Modification enthalten sein.

Dieselbe Verbindung kann endlich, unabhängig von den zwei Hauptzuständen, bisweilen in mehreren isomeren Modificationen vorkommen.

Daraus erklärt sich die grosse Anzahl der Körper, die aus der Vereinigung des Chlorids mit dem Oxyde entstehen. Roucher hat deren funfzehn erhalten, hält es aber für wahrscheinlich, dass noch mehrere existiren. Die Beschaffenheit des Oxyds, die Natur des Lösungsmittels für das Chlorid (ob es Wasser oder Alkohol), das Verhältniss des Chlorids zum Oxyd, die Temperatur, selbst das Reiben haben Einfluss darauf, welches Oxychlorid und welche Modification desselben sich bildet.

In der Wärme ist die Wirkung des Chlorids auf das Oxyd immer gleich, welche Modification des Oxyds man auch anwenden mag und welches Lösungsmittel für das Chlorid genommen wird. Es entstehen stets zwei Verbindungen. Die eine, schwarz, krystallinisch und unlöslich, ist HgCl, 2HgO und enthält die rothe Modification des Oxyds; die andere, gelblich weiss und etwas löslich, ist 2HgCl, HgO.

In der Kälte ist das Resultat der Wechselwirkung verschieden nach der Natur des Oxyds und bei dem rothen Oxyde nach der Natur des Lösungsmittels. Das gelbe Oxyd ändert sich dann immer in HgCl, 3HgO, welche Verbindung ihm im Aeusseren völlig gleicht und welche es auch in der gelben Modification enthält. — Wenn bei der Anwendung von rothem Oxyd die Chloridlösung im Ueberschusse ist, so entsteht, wie in der Wärme, das schwarze Oxychlorid: HgCl, 2HgO, welches Lösungsmittel auch genommen sein mag; ist aber das Oxyd im Ueberschusse, so variirt die Wechselwirkung nach der Natur des Lösungsmittels. Mit Wasser, und nur damit, erfolgt eine schnelle Wirkung, es zeigt sich, wenn man das Oxyd wiederholt mit neuen Mengen Chloridlösung behandelt, eine eigenthümliche Auflockerung des Oxyds und es entsteht die Verbindung: HgCl, 6HgO + HO, ein canariengelbes Pulver, das sich unter dem Mikroskope als kleine rhomboidale Lamellen zeigt. Ist Alkohol das Lösungsmittel für das Chlorid, so findet anfangs gar keine Einwirkung Statt, sehr allmälig entsteht aber das schwarze krystallisirte Oxychlorid: HgCl, 2HgO. In einem Falle ist die Wech-

selwirkung der beiden Körper sehr durch Verreiben modificirt. Wird nämlich das Oxyd in einer Reibschale mit der wässerigen Lösung des Chlorids unter häufiger Erneuerung desselben verrieben, so wird es erst gelb, dann olivenfarben und zuletzt entsteht das schwarze pulverförmige Oxychlorid: HgCl, 4 HgO, welches rothes Oxyd enthält (siehe oben Millon).

Roucher stellt die von ihm und von Millon erhaltenen Oxychloride auf folgende Weise übersichtlich zusammen:

Oxychloride des rothen Oxyds.	Oxychloride des gelben Oxyds.
	2 HgCl, HgO. Gelblichweiss; entsteht in der Kälte und Wärme in einer Quecksilberchloridlösung.
HgCl, 2 HgO. In schwarzen Blättchen krystallisirend; entsteht durch anhaltendes Sieden von Quecksilberoxyd mit überschüssigem Chlorid oder durch Fällen des zweifach-kohlensauren Kalis unter fortgesetztem Reiben. Wahrscheinlich ist es auch dies Oxychlorid, welches sich bildet, wenn man durch Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist, Chlorgas leitet, oder wenn man Quecksilberoxyd in concentrirtes Chlorwasser oder besser in Chlorhydrat giebt (bei der Bereitung der unterchlorigen Säure, Bd. II, 1, S. 398).	HgCl, 2 HgO. Hellziegelroth; wird aus Chloridlösung durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt.
	Dasselbe Oxychlorid, roth, purpurfarben oder violett, durch Fällen von 1 Vol. der Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali mit 3 bis 4 Vol. Quecksilberchloridlösung erhalten.
	HgCl, 3 HgO. Ziegelroth; aus überschüssiger siedender Chloridlösung durch kohlensaures Kali gefällt.
	Dasselbe Oxychlorid, in hellbraunen Blättchen krystallisirt aus 1 Vol. Chloridlösung durch 1 Vol. der Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali gefällt.
	Dasselbe Oxychlorid, amorph, durch das gelbe Oxyd und Quecksilberchlorid in der Kälte erzeugt.
HgCl, 4 HgO. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirt; durch Sieden der Mutterlauge des mit zweifach- oder einfach-kohlensaurem Kali gefällten Chlorids.	HgCl, 4 HgO. In bräunlich goldgelben Blättchen krystallisirt; aus der beim Kochen von zweifach-, dreifach-, vierfach- und sechsfach-basischem Chloride entstehenden Flüssigkeit beim Erkalten erhalten.
Dasselbe Oxychlorid, schwarz, durch Einwirkung des Chlorids auf rothes Oxyd in der Kälte unter Mitwirkung von Reiben entstehend.	Dasselbe Oxychlorid, amorph durch Erschöpfung des zweifach- und dreifach-basischen Chlorids mit siedendem Wasser entstehend.

$HgCl, 5HgO$. In schwarzbraunen Nadeln krystallisirt; durch langsame Einwirkung von Quecksilberchlorid auf überschüssiges rothes Oxyd in der Kälte entstehend.

$HgCl, 6HgO$. In dunkelbraunen Blättchen krystallisirt; durch Einwirkung von überschüssigem Oxyd auf Quecksilberchlorid in der Kälte sich bildend.

$HgCl, 6HgO$. Amorph; durch überschüssiges gelbes Oxyd auf Chlorid in der Kälte entstehend.

$HgCl, 6HgO + HO$. Durch überschüssiges rothes Oxyd auf öfter erneuertes Chlorid in der Kälte gebildet.

Bei der Bildung dieser zwei Reihen von Oxychloriden in der Wärme und Kälte findet das Eigenthümliche Statt, dass durch Fällen und Auflösen die Verbindungen mit gelbem Oxyd erhalten werden, selbst wenn man von dem rothen Oxyd ausgeht. Will man irgend ein Oxychlorid darstellen, ohne dass das Oxyd aufgelöst war, so muss man nothwendig das gelbe Oxyd anwenden, wenn man ein Oxychlorid dieses Oxyds haben will. Eine Ausnahme ist die Fällung des Quecksilberchlorids durch zweifach-kohlensaures Alkali unter Mitwirkung des Reibens.

Der Uebergang der gelben Modification des Quecksilberoxyds in in die rothe erfolgt in den verschiedenen Oxychloriden stets bei fortgesetzter Einwirkung von Wärme.

Die Oxychloride des Quecksilbers geben beim Erhitzen ein Sublimat von Chlorid, oder, unter Entwickelung von Sauerstoff, von Chlorid und Chlorür, und lassen Oxyd zurück, das natürlich in hoher Temperatur zersetzt wird.

Quecksilberchlorosulfuret: $HgCl, 2HgS$. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, welcher sich nicht schnell absetzt. Derselbe ist, nach H. Rose, eine Verbindung des Chlorids mit dem Sulfurete des Quecksilbers nach der obigen Formel. Durch fortgesetztes Hineinleiten von Schwefelwasserstoff wird sie vollständig in schwarzes Sulfuret umgewandelt. — Digerirt man frisch gefälltes Quecksilbersulfuret mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, so nimmt es letzteres Salz auf und es entsteht ebenfalls die fragliche Verbindung. Auch mit dem Bromide, Jodide, Fluoride des Quecksilbers, mit dem salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxyde verbindet sich das Quecksilbersulfuret (siehe bei den betreffenden Salzen *).

*) Berzelius hat für diese und analoge Verbindungen eine eigenthümliche Nomenclatur angewandt. Treten Oxyde zu neutralen Salzen, so redet man bekanntlich von basischen Salzen; eben so nennt man die Verbindungen der Oxyde mit

Quecksilberphosphoretochlorid (Phosphorbasisches Quecksilberchlorid, Berz.). Phosphorwasserstoffgas bringt in einer Lösung von Quecksilberchlorid einen Niederschlag hervor, der anfangs schwärzlich ist, bald aber gelb wird und dann aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Phosphorquecksilber besteht, der Formel: $3\,HgCl, Hg_3P$ entsprechend. Die Flüssigkeit enthält freie Salzsäure ($6\,HgCl$ und H_3P geben $3\,HgCl, Hg_3P$ und $3\,HCl$). Man muss die Verbindung rasch mit kaltem Wasser auswaschen und im Vacuum über Schwefelsäure trocknen. Sie enthält dann 3 Aeq. Wasser. Bei 60 bis 70° C. wird sie durch Wasser grau und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Quecksilber, welches sich ausscheidet, und in Salzsäure und phosphorige Säure, welche in die Flüssigkeit gehen. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmälig auch bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft. Alkalien wirken wie das Wasser und verdünnte Salpetersäure scheidet Calomel aus, indem unter Entwickelung von Stickstoffoxyd Phosphorsäure sich bildet. Beim Erhitzen in einer Retorte entweichen Salzsäure, Quecksilberdampf, und es bleibt Phosphorsäure (H. Rose).

Quecksilberarsenchlorid (Arsenikbasisches Quecksilberchlorid, Berz.). Wird ein inniges Gemenge von 3 Thln. Quecksilberchlorür mit 1 Thl. metallischem Arsenik in einer Retorte im Sandbade so stark erhitzt, dass der grösste Theil sublimirt, so besteht das Sublimat aus zwei Lagen, einer zunächst am Glase befindlichen braunen gelb gefleckten und einer darüber befindlichen hellgelben, zum Theil in Tetraëdern krystallisirten. Diese letztere hat, nach Capitaine, die Formel: $HgCl, HgAs$. Sie wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, es scheidet sich Arsenamalgam aus und in die Flüssigkeit gehen arsenige Säure und Salzsäure. Auch an der Luft und besonders im Lichte wird sie oberflächlich zersetzt, indem sie sich grau, dann schwarz färbt. Die als braunes Sublimat auftretende Verbindung lässt sich, nach Berzelius, reiner erhalten, wenn man sie von Neuem mit Arsen mengt und sublimirt. Sie wird nicht durch Wasser, wohl aber durch Aetzkali zersetzt, welches Arsenamalgam ausscheidet, Chlorkalium und arsenigsaures Kali in Lösung bringt.

Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid: Quecksilberchlorid-Ammoniak; Weisser Präcipitat u. s. w.

Quecksilberchlorid-Ammoniak. Erwärmt man Quecksilber-

Chloriden, die Oxychloride, gewöhnlich basische Chloride. Das Quecksilberchlorosulfuret (besser noch Quecksilbersulfuretochlorid), die obige Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Quecksilberchlorid, wird nun von Berzelius als Quecksilberchlorid betrachtet, das durch Schwefelquecksilber basisch gemacht ist, und darnach schwefelbasisches Quecksilberchlorid benannt. Die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamidid (Quecksilberchloroamidid oder Quecksilberamichlorid) heisst, diesem entsprechend, amidbasisches Quecksilberchlorid. Stickstoffbasisches Quecksilberchlorid ist die Verbindung von Quecksilberchlorid mit Stickstoffquecksilber u. s. f.

chlorid gelinde in einem Strome Ammoniakgas, so wird Ammoniak absorbirt und das entstehende Quecksilberchlorid-Ammoniak schmilzt durch die Wärme, welche bei dessen Bildung frei wird (H. Rose). Bequemer noch erhält man dasselbe durch Destillation von Quecksilberoxyd und Salmiak (Mitscherlich). Es ist nach der Formel: $2\,HgCl + H_3N$ zusammengesetzt, lässt sich destilliren und wird durch Kochen mit Wasser, so wie durch Kalilauge zersetzt. — Tröpfelt man zu einer, mit Ammoniakflüssigkeit vermischten und zum Sieden erhitzten Salmiaklösung so lange von einer Quecksilberchloridlösung, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so scheiden sich beim Erkalten Granat-Dodekaëder aus, welche Quecksilberchlorid-Ammoniak von der Formel: $HgCl, H_3N$ sind. Sie entlassen in gelinder Wärme die Hälfte Ammoniak, so dass die vorige Verbindung zurückbleibt (Mitscherlich). Man kann sie als Mercurammoniumchlorid betrachten: $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}NCl$; die vorige Verbindung ist dann eine Verbindung von Mercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid: $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}NCl, HgCl$ (Hofmann).

Weisser Präcipitat der neueren Pharmacopoeen. *Mercurius praecipitatus albus.* — Formel: Hg_2ClH_2N. — In 100: Quecksilber 79,5, Chlor 14,1, Wasserstoff 0,8, Stickstoff 5,6.

Wenn man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniakflüssigkeit fällt, so dass letztere im Ueberschuss hinzukommt, oder, was noch besser ist, wenn man in verdünnte Ammoniakflüssigkeit eine Lösung von Quecksilberchlorid tröpfelt, so dass erstere überschüssig bleibt, so entsteht ein weisser Niederschlag, dessen Zusammensetzung zuerst durch Kane richtig erforscht worden ist. Wasserstoff und Stickstoff finden sich darin in dem Aequivalent-Verhältniss von 2 : 1, das heisst wie in dem Körper, welchen man Amid genannt hat (H_2N) und man pflegt ihn deshalb, nach Kanes' Vorgange, als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamidid zu betrachten als $HgCl, HgAd$ (Quecksilberamichlorid, Quecksilberchloramidid, *Hydrargyrum amidato-bichloratum Pharm. bor.*). Schreibt man die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}NCl$, so erscheint derselbe als Dimercurammoniumchlorid (Hofmann).

Von den neueren Pharmacopoeen ist dieser Niederschlag als weisser Präcipitat in den Arzneischatz eingeführt worden, an die Stelle des aus einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und Salmiak durch kohlensaures Natron gefällten Niederschlags, der ebenfalls weisser Präcipitat genannt wurde (siehe unten) und mit welchem man jenen für identisch nahm, bis Wöhler fand, dass der erstere beim Erhitzen im Platinlöffel sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, während der letztere vor der Verflüchtigung zum Schmelzen kommt, und dass beide beim Erhitzen nicht dieselben Zersetzungsproducte geben. Der aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniakflüssigkeit erhaltene Präcipitat geht

deshalb meistens unter dem Namen unschmelzbarer weisser Präcipitat und wird wohl auch Kane's Präcipitat genannt, weil Kane, wie schon gesagt, die Zusammensetzung desselben zuerst richtig ermittelte.

Die Bildung dieses Präcipitats lässt sich, nach Kane, durch folgende Formel veranschaulichen:

$$2\,HgCl \text{ und } 2\,H_3N \text{ geben } HgCl,\, HgH_2N \text{ und } H_4NCl.$$

Während also bei der Fällung einer Quecksilberchloridlösung durch Kali, der Sauerstoff des Kalis an das Quecksilber und das Chlor des Quecksilberchlorids an das Kalium tritt, giebt, bei der Fällung der Quecksilberlösung durch Ammoniak, 1 Aeq. Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff an das Chlor von 1 Aeq. Chlorid ab; die so entstandene Salzsäure giebt dann mit dem noch vorhandenen Ammoniak Salmiak, der in Lösung geht; das aus dem Ammoniak durch Abgabe des Wasserstoffs entstandene Amid tritt an das Quecksilber, welchem das Chlor entzogen ist, und das Amidquecksilber vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu unserem Präparate. Die eine Hälfte des Chlors des Quecksilberchlorids findet sich also im Präcipitate, die andere Hälfte findet sich in der Flüssigkeit als Salmiak.

Das Verhalten dieses weissen Präcipitats ist genau studirt worden und es bestätigt vollkommen, dass derselbe kein Quecksilberoxyd und nicht Ammoniak, sondern Ammoniak minus 1 Aeq. Wasserstoff enthält, also den Körper, welchen wir Amid nennen.

Beim Erhitzen giebt derselbe, ohne zu schmelzen, ein Sublimat von Calomel (93 Proc.) und ein Gemenge von 1 Maass Stickstoffgas und 2 Maass Ammoniakgas:

$$3\,(HgCl,\, HgH_2N) \text{ geben } 3\,Hg_2Cl \text{ und } 2\,H_3 \text{ und } N.$$

Wäre Ammoniak darin enthalten, so könnte kein Stickstoffgas auftreten (Kane).

Erhitzt man den Präcipitat sehr allmälig in einer Retorte, so entweicht zuerst nur Ammoniak, später Quecksilberchlorid-Ammoniak (S. 672), das durch seine Schmelzbarkeit leicht von Calomel zu unterscheiden ist, und es bleibt ein rother Körper zurück, eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberstickstoff, von welcher unten die Rede sein wird (Mitscherlich).

Erhitzt man den gehörig getrockneten Präcipitat in einem Strome trocknen Salzsäuregases, so verwandelt er sich, ohne Bildung von Wasser, in ein geschmolzenes Gemenge von Quecksilberchlorid und Salmiak:

$$HgCl,\, HgH_2N \text{ und } 2\,HCl \text{ geben } 2\,HgCl \text{ und } H_4NCl.$$

Wäre in dem Präcipitat Quecksilberoxyd enthalten, so müsste bei diesem Processe Wasser auftreten, und käme darin Ammoniak, nicht Amid vor, so würden Quecksilberchlorür und Salmiak auftreten, nicht Quecksilberchlorid:

$HgCl$, HgH_3N und HCl würden geben Hg_2Cl und H_4NCl.

Das Chlorid entsteht in Folge der Zersetzung von 1 Aeq. Salzsäure, dessen Wasserstoff mit dem 1 Aeq. Amid Ammoniak giebt (Ullgren).

Mit den Lösungen von Schwefelbarium, auch Jodkalium, Chlorkalium, Chlornatrium u. a. erhitzt, giebt der Präcipitat Ammoniak und resp. Sulfurete, Jodüre und Chlorüre (Kane, Rammelsberg) z. B.:

$HgCl, HgH_2N$ und $2KaJ$ und HO geben $2HgJ$ und $KaCl$ und KaO und H_3N.

Säuren lösen den Präcipitat leicht auf, ebenso wird er gelöst von heissen Lösungen der Ammoniaksalze.

Wasser und Alkalien wirken höchst bemerkenswerth auf den Präcipitat. Wäscht man ihn nämlich anhaltend mit kaltem Wasser aus, so färbt er sich mehr und mehr gelblich, und kocht man ihn mit Wasser, so verwandelt er sich sehr schnell in ein gelbes schweres körniges Pulver, während Salmiak in die Flüssigkeit kommt.

Der gelbe Körper ist, nach Kane, eine Verbindung von Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd und Quecksilberamidid, also ein Quecksilberoxyamichlorid, und entspricht der Formel: $HgCl, HgH_2N, 2HgO$. In 100: Quecksilber 85,5, Chlor 7,6; Millon schreibt die Formel: $2HgO, HgCl, HgH_2N$, S. 650, sie kann aber auch geschrieben werden: $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\} NCl, 2HgO$, wonach der Körper eine Verbindung von Dimercurammoniumchlorid mit Quecksilberoxyd ist.

Bei der Bildung dieser Verbindung werden 2 Aeq Wasser zersetzt, die 2 Aeq. Sauerstoff dieses Wassers trifft man in derselben wieder, während die 2 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Amid und 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Salmiak geben, wie es das folgende Schema zeigt:

$2(HgCl, HgH_2N)$ und $2HO$ geben $HgCl, HgH_2N, 2HgO$ und H_4NCl.

Kalilauge und Natronlauge scheiden aus dem Präcipitat denselben gelben Körper ab, indem sie nur die Hälfte des Ammoniaks entwickeln, welches nach dem Amidgehalte entwickelt werden könnte, also nur das Ammoniak, welches bei der Zersetzung durch Wasser als Salmiak in Lösung geht. Durch Behandeln mit Salmiak wird die gelbe Verbindung wieder weiss (Kane).

Aus dem Mittgetheilten leitet sich von selbst das Verfahren für die zweckmässige Darstellung und die Prüfung des officinellen weissen Präcipitats ab. Man löst den Sublimat in warmem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und fällt sie, nach vollständigem Erkalten, mit Ammoniak im Ueberschusse. Der Niederschlag wird nicht zu lange mit kaltem Wasser ausgesüsst, dem etwas Ammoniakflüssigkeit zugesetzt ist. Das Präparat muss sich im Platinlöffel ohne zu schmelzen vollständig verflüchtigen. Die Löslichkeit in Säuren unterscheidet es leicht von

Calomel, auch wird dieser beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit schwarz.

Wenn man bei der Fällung einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniakflüssigkeit nicht die letztere, sondern die erstere im Ueberschusse sein lässt, so erhält man keineswegs den eben besprochenen weissen Präcipitat, sondern andere Producte. Tröpfelt man allmälig, nach Millon, Ammoniakflüssigkeit in Quecksilberchloridlösung auf die Weise, dass letztere in grossem Ueberschusse bleibt, so resultirt das Amichlorid: $3\,HgCl, HgH_2N$ (Terchloramid: in 100: Quecksilber 76,5, Chlor 20,4). Schreibt man die Formel: $HgCl, HgH_2N + 2\,HgCl$, so erscheint die Verbindung dem oben angeführten Oxyamichlorid entsprechend. Schreibt man die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg^2\end{matrix}\right\}NCl, 2\,HgCl$, so ist sie eine Verbindung von Dimercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid.

Wäscht man dies, durch Eintröpfeln von Ammoniakflüssigkeit in überschüssige Quecksilberchloridlösung erhaltene Amichlorid mit kaltem Wasser aus, so bleibt die Verbindung: $HgCl, HgH_2N + 2\,(2\,HgO, HgCl, HgH_2N)$, also eine Verbindung des weissen Präcipitats mit dem Oxyamichlorid (in 100: Quecksilber 84,2, Chlor 8,9).

Auf abgeändertem Wege, z. B. bei Anwendung heisser Flüssigkeiten können Producte erhalten werden, welche Präcipitat und Oxyamichlorid in anderen Verhältnissen enthalten (Journal für praktische Chemie, Bd. 40, S. 225 u. f.; Pharm. Centralbl. 1847, S. 152 u. f.).

Die Einwirkung verschiedener Säuren und Salze auf dem weissen Präcipitat ist von Kossmann untersucht worden (Pharm. Centralbl. 1850, S. 151).

Schmelzbarer weisser Präcipitat (der ältere weisse Präcipitat). In einer salmiakhaltigen Lösung von Quecksilberchlorid (man nimmt gewöhnlich gleiche Theile Quecksilberchlorid und Salmiak) bringt kohlensaures Natron einen weissen Niederschlag hervor, welcher früher als weisser Präcipitat officinell war, und auch jetzt noch, nach einigen Pharmacopoeen, officinell ist. Indem man den durch Ammoniakflüssigkeit in der Quecksilberchloridlösung entstandenen Niederschlag für identisch mit diesem Präcipitate hielt, wurde die Vorschrift zu dessen Darstellung von vielen Pharmacopoeen abgeändert, wurde nämlich bestimmt, die Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak zu fällen. Wöhler war es, wie schon oben erwähnt, welcher zuerst die Verschiedenheit beider Präcipitate erkannte, und seitdem geht das aus Sublimat und Salmiak durch kohlensaures Natron erhaltene Product als schmelzbarer Präcipitat (S. 672). Ueber wenige Präparate ist wohl so viel gearbeitet und geschrieben worden, als über diesen Präcipitat. Die neueste treffliche Untersuchung über denselben ist von Krug (Archiv für Pharmacie, Bd. 42, S. 1 u. f.), sie enthält auch die literarischen Nachweisungen. Das Resultat dieser Untersuchung ist: dass mittelst kohlensaurer Alkalien aus Sublimat-Salmiaklösung kein Präcipitat von constanter Zusammensetzung

erhalten werden kann, sondern dass dessen Zusammensetzung nach der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird, und nach der Länge der Zeit, welche zwischen der Fällung und dem Abfiltriren liegt, bedeutend schwanken kann.

Fällt man die gemischte Lösung von Quecksilberchlorid und Salmiak bei 0° C. mit kohlensaurem Natron (auf 3 Aeq. Quecksilberchlorid nebst Salmiak, 4 Aeq. kohlensaures Natron) und filtrirt man den Niederschlag sogleich ab, so hat derselbe fast genau die Zusammensetzung des nicht schmelzenden Präcipitats, des sogenannten Kane'schen Präparats, und verhält sich auch fast ganz wie dieses. Krug fand darin: Quecksilber 80,7, Chlor 12,7, während das Kane'sche Präparat verlangt: Quecksilber 79,7, Chlor 13,9. Durch Auswaschen erhält der Niederschlag eine gelbliche Färbung durch Beimengung des Amioxychlorids (S. 674), und dann giebt er beim Erhitzen ausser Quecksilberchlorür auch einen Anflug von metallischem Quecksilber.

Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich beim Stehenlassen krystallinische Rinden ab, welche getrocknet ein schweres weisses Pulver geben, das beim Erhitzen in einer Glasröhre leicht schmilzt, Ammoniakgas und Stickstoffgas und dann ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid-Ammoniak: 2 HgCl, H_3N (Doppelt-Quecksilberchlorid-Ammoniak) liefert. Krug fand darin: Quecksilber 68,9, Chlor 21 Proc. und aus dieser Zusammensetzung sowohl, als aus seinem Verhalten ergiebt sich, dass dasselbe im Wesentlichen aus dem Quecksilberchlorid-Ammmoniak: HgCl, H_3N besteht (S. 672), welches in 100 fordert: Quecksilber 65,8, Chlor 23. Die etwas abweichende Zusammensetzung, so wie das Auftreten von Quecksilberchlorür beim Erhitzen ist die Folge einer Beimengung des Kane'schen Präparats, des Amichlorids.

Wird die Fällung auf beschriebene Weise bei gewöhnlicher Lufttemperatur vorgenommen, so sind die Resultate im Allgemeinen dieselben, das heisst, es entsteht ebenfalls zuerst ein Niederschlag, der sich in seiner Zusammensetzung dem Amichlorid Kane's nähert, und später scheidet sich ein schmelzbares Product ab. Letzteres enthält aber mehr von dem Amichlorid beigemengt.

Man erkennt hieraus, dass das aus einer Sublimat-Salmiak-Lösung durch kohlensaures Natron erhaltene schmelzbare weisse Präcipitat ein Gemenge sein muss von Quecksilberamichlorid (Kane's Präcipitat): HgCl, HgH_2N (Dimercurammoniumchlorid, Hofmann) und Quecksilberchlorid-Ammoniak (Mitscherlich's): HgCl, H_3N (Mercurammoniumchlorid). Von dem letzteren rührt die Schmelzbarkeit her und es wird um so mehr davon vorkommen, je länger der entstandene Niederschlag in der Flüssigkeit bleibt und je höher die Temperatur ist. Bisweilen hat der Niederschlag eine Zusammensetzung, welche fast genau gleichen Aequivalenten der beiden Verbindungen entspricht, so z. B.,

wenn die fragliche Lösung mit kohlensaurem Ammoniak bei 20° C. gefällt wird.

Weshalb bei der Fällung der Sublimat-Salmiaklösung durch kohlensaure Alkalien nicht ebenfalls, wie bei der Fällung der reinen Sublimatlösung durch Ammoniakflüssigkeit, allein Amichlorid (Dimercurammoniumchlorid) erhalten wird, sondern ein Gemenge von diesem und Quecksilberchlorid-Ammoniak (Mercurammoniumchlorid), ist nicht schwierig zu erkennen. In einer Lösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak — dies Verhältniss wird, wie gesagt, fast allgemein genommen — kommen ohngefähr 3 Aeq. Salmiak auf 1 Aeq. Sublimat, so dass nach erfolgter Zersetzung des letzteren, bei der Fällung stets noch eine reichliche Menge Salmiak in der Flüssigkeit vorhanden bleibt. Da nun erfahrungsmässig das Quecksilberamichlorid durch Kochen mit einer Salmiaklösung sich in Quecksilberchlorid-Ammoniak umändert, so wird auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche theilweise Umwandlung erfolgen können.

Man hat ferner zu beachten, dass die Fällung unseres Präparats aus einer mit Kohlensäuregas gesättigten Flüssigkeit erfolgt. Da nämlich keine Kohlensäure in den Niederschlag eingeht, so bildet sich zuerst zweifach kohlensaures Alkali in der Flüssigkeit, und später entweicht Kohlensäuregas. Durch die freie Kohlensäure wird aber die Wirkung des Salmiaks auf das Amichlorid, das ist die Umwandlung des Amichlorids in Chlorid-Ammoniak, sehr unterstützt, oder, wie Krug meint, sie wird dadurch bedingt. Als nämlich Krug eine berechnete Menge Amichlorid aus Sublimatlösung durch Ammoniak niederschlug, den Niederschlag in einer sehr grossen Menge Wasser, worin das Doppelte des Amichlorids von Salmiak aufgelöst war, suspendirte, und anhaltend einen Strom Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitete, löste sich das Amichlorid vollständig, und aus der an einen warmen Ort gestellten Lösung schieden sich krystallinische Rinden aus, welche aus Chlorid-Ammoniak und etwas Amichlorid bestanden. Krug meint, dass sich zuerst durch Einwirkung des kohlensäurehaltigen Wassers auf das Amichlorid Quecksilberoxychlorid bilde, und dass dies dann durch den Salmiak in Quecksilberchlorid-Ammoniak verwandelt werde:

1) $2(HgCl, HgH_2N)$ und $2\,CO_2$ und $4\,HO$ geben $HgCl, 3\,HgO$ und H_4NCl und $2\,CO_2$

2) $HgCl, 3\,HgO$ und $4\,H_4NCl$ geben $3(HgCl, H_3N)$ und $3\,HO$ und $HgCl, H_4NCl$.

Zur Bestätigung dieser Ansicht versetzte Krug eine Sublimatlösung mit doppelt kohlensaurem Kali, wodurch Quecksilberoxychlorid gebildet wurde (S. 666), das zum grössten Theil in der kohlensäurereichen Flüssigkeit gelöst blieb, während ein kleiner Theil sich als rothes krystallinisches Pulver ablagerte. Aus der Lösung schied sich auf Zusatz von Salmiak sogleich Quecksilberchlorid-Ammoniak aus, und auch das rothe

Pulver änderte sich allmälig, bei Digestion mit Salmiaklösung, in diese Verbindung um. Krug nimmt deshalb an, dass sich bei der Fällung unseres Präcipitats aus einer Sublimat-Salmiaklösung durch kohlensaures Alkali stets vorübergehend eine gewisse Menge von Oxychlorid, durch Einwirkung des doppelt kohlensauren Alkalis und der Kohlensäure auf das Quecksilberchlorid und das Amichlorid, bilde, und dass dies dann durch den Salmiak in Quecksilberchlorid-Ammoniak umgewandelt werde. Ich glaube, das Vorhandensein von sehr überschüssigem Salmiak in der Flüssigkeit dürfte schon ausreichend sein, die theilweise Umwandlung des Amichlorids in Chlorid-Ammoniak zu erklären. Ist das Präparat durch anhaltendes Auswaschen gelb geworden, so enthält es natürlich auch Amioxychlorid. Nach der Fällung des nicht schmelzbaren Präcipitats aus Sublimatlösung durch Ammoniakflüssigkeit befindet sich auch Salmiak in der Flüssigkeit (S. 673), aber nicht in so grosser Menge, so dass die Wirkung desselben hier schwächer sein und langsamer erfolgen muss.

Quecksilberazochlorid (stickstoffbasisches Quecksilberchlorid, Berz.). Mitscherlich hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man nicht schmelzbaren weissen Präcipitat (Amichlorid) in einem Metallbade anhaltend bei der Temperatur des Siedpunktes des Quecksilbers erhält, 3 Aeq. desselben, 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Quecksilberchlorid verlieren und einen rothen krystallinischen Körper zurücklassen, welcher viel Aehnlichkeit hat mit dem rothen Quecksilberoxyd, das durch Erhitzen von Quecksilber erhalten wird.

Dieser rothe Körper enthält 2 Aeq. Quecksilberchlorid vereinigt mit einer Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Quecksilber, ist daher: $2\,HgCl, Hg_3N$. Es ist oben (S. 651) angeführt, dass man das Stickstoffquecksilber dieser Formel auch isolirt dargestellt hat. Es kann auch als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Tetramercurammoniumchlorid betrachtet werden, als $HgCl, Hg_4NCl$.

Wenn man das Aequivalent des weissen Präcipitats verdreifacht, so lässt sich die Zersetzung, welche derselbe beim Erhitzen erleidet, auf folgende Weise darstellen:

$$3\,HgCl + 3\,HgH_2N \text{ geben } 2\,HgCl, Hg_3N \text{ und } 2\,H_3N \text{ und } HgCl.$$

Die rothe Verbindung wird bei Temperaturen über dem Siedpunkte des Quecksilbers (360° C.) zersetzt, indem sie in Quecksilberchlorid, Quecksilber und Stickstoff zerfällt. Sie löst sich in Wasser nicht auf und wird selbst durch kochende Alkalilauge nicht verändert. Man kann sie ferner ohne Zersetzung mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure und mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure kochen, aber durch die concentrirteste Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie beim Sieden zerlegt; es entweicht kein Gas, sondern man findet Quecksilberchlorid und Ammoniak in der sauren Flüssigkeit. Das Amidquecksilber im weissen Präcipitat ist hiernach das Analogon des olivengrünen Körpers, welcher bei

der Einwirkung von Kalium auf Ammoniakgas gebildet wird, des Amidkaliums: KaH_2N, und der graphitähnliche Körper, welcher beim Erhitzen des Amidkaliums, wobei Ammoniak entweicht, zurückbleibt, das Stickstoffkalium: Ka_3N, ist das Analogon vom Stickstoffquecksilber (Mitscherlich).

Mit Brom bildet das Quecksilber Verbindungen, welche den Chlorverbindungen vollkommen entsprechen und meistens auch genau auf demselben Wege wie diese zu erhalten sind.

Quecksilberbromür: Hg_2Br. — Es kann wie das Chlorür entweder durch Sublimation eines Gemenges von 1 Aeq. Quecksilberbromid und 1 Aeq. Quecksilber oder durch Fällung einer Quecksilberoxydullösung durch Bromkalium erhalten werden. Im ersten Falle tritt es in Krystallen, im letzteren Falle als weisses Pulver auf. Mit Aetzammoniak behandelt liefert es, wie das Chlorür, ein schwarzes Amibromür: Hg_2Br, HgH_2N.

Strontium-Quecksilberbromür. Eine kochende Auflösung von Bromstrontium löst, nach Löwig, 3 Aeq. Quecksilberbromür auf, von denen sich beim Erkalten 1 Aeq. wieder ausscheidet. Verdampft man die bleibende Lösung, so schiesst dann das Salz: $SrBr, 3Hg_2Br$ in kleinen Krystallen an. Wasser zersetzt diese Krystalle, die Hälfte des Bromürs wird ausgefällt und ein höchst lösliches krystallisirbares Salz: $SrBr, Hg_2Br$ geht in Lösung.

Quecksilberbromid: $HgBr$. Es ist im Allgemeinen wie das Chlorid zu erhalten, am bequemsten durch Zusammenbringen von Quecksilber, Brom und Wasser. Es ist auflöslich in Wasser und Weingeist, schiesst aus der wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen, aus der geistigen in Nadeln an. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt dann, zeigt überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem Chloride.

Quecksilberoxybromid entsteht beim Kochen einer Lösung des Bromids mit Quecksilberoxyd, so wie bei unvollständiger Fällung der Bromidlösung mit Kali und Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit. Es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Krystallen oder als gelbes krystallinisches Pulver aus (Löwig). Mittelst kohlensauren Natrons erhielt Rammelsberg aus der Bromidlösung ein braunes Oxybromid, der Formel: $HgBr, 3HgO$ entsprechend.

Quecksilberbromosulfuret: $HgBr, 2HgS$, ist der gelbliche Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff anfangs in einer Lösung von Quecksilberbromid hervorgebracht wird (S. 670).

Quecksilberbromid-Ammoniak: $2HgBr, H_3N$ entsteht bei der Sättigung des Bromids mit Ammoniakgas. Es gleicht völlig der entsprechenden Chlorverbindung (S. 671).

Quecksilberamibromid. Aus der Lösung des Bromids fällt Ammoniakflüssigkeit einen weissen Präcipitat, der sich im Allgemeinen wie das analoge Amichlorid verhält (S. 672).

Mit verschiedenen Bromiden, den sogenannten positiven, bildet das Quecksilberbromid Doppelbromide (Bromohydrargyrate v. Bonsdorff's), welche im Allgemeinen wie die entsprechenden Doppelchloride dargestellt werden.

Mit Jod bildet das Quecksilber ein Jodür und ein Jodid, welche dem Chlorür und Chlorid entsprechen. Ausserdem ist aber ein Superjodid gekannt, für welches die proportionale Chlor- und Brom-Verbindung fehlt, so wie ein intermediäres Jodid, ein Jodür-Jodid. Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt direct und ist bei Anwendung grösserer Mengen von so bedeutender Wärmeentwickelung begleitet, dass Vorsicht angewandt werden muss. Man benetzt am besten das Gemenge beim Verreiben mit etwas Weingeist.

Quecksilberjodür: Hg_2J. In 100: Quecksilber 61,3, Jod 38,7.

Reibt man Quecksilber mit Jod in dem betreffenden Verhältnisse, unter Befeuchtung mit etwas Weingeist, so bildet sich im Wesentlichen dies Jodür. Eine geringe Beimengung von Jodid, welche sich immer in dem Producte findet, selbst wenn man Jod in unzureichender Menge anwandte, lässt sich durch Behandeln mit Weingeist entfernen, worin sich das Jodid, aber nicht das Jodür löst.

Am besten ist es, nach Winkler, das Jodür durch Verreiben des Jodids mit der erforderlichen Menge Quecksilber darzustellen, wobei man ebenfalls die Masse mit etwas Weingeist benetzt. Auch hier dürfte schliesslich die Behandlung mit Weingeist vorzunehmen sein.

Auf nassem Wege erhält man das Jodür durch wechselseitige Zersetzung einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Jodkaliumlösung. Salpetersaures Quecksilberoxydul ist indess wenig geeignet ein reines Präparat zu geben, weil die freie Salpetersäure, welche nöthig ist, um die Lösung des Salzes in Wasser zu bewerkstelligen, oxydirend auf das Jodür wirkt. Jedenfalls muss man dasselbe sehr schnell von der Flüssigkeit trennen und das Product mit Weingeist ausziehen. Am geeignetsten wird die Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul sein.

Das Quecksilberjodür ist ein gelbgrünes Pulver, in Wasser äusserst wenig, in Weingeist unlöslich. Es ist wenig beständig, zerfällt leicht, unter verschiedenen Umständen, in Quecksilber und Jodid oder Jodür-Jodid. So giebt es beim Erhitzen ein Sublimat von metallischem Quecksilber und gelbem Jodür-Jodid und zerfällt es beim Behandeln mit Lösungen von Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und ähnlichen Jodüren in Quecksilber und Jodid, welches letztere sich zu Doppeljodüren löst. Auch durch Einwirkung von Licht scheint es, besonders im feuchten Zustande, Zersetzung zu erleiden.

Man hat in neuerer Zeit angefangen, das Quecksilberjodür als Medicament zu benutzen (*Hydrargyrum jodatum flavum*, *Pharm. bor. Protojoduretum Hydrargyri*, *Jodetum hydrargyrosum*). Die Preussische Pharmacopoe lässt es durch Zusammenreiben von 8 Thln. Quecksilber und

5 Thln. Jod unter Besprengung mit Weingeist bereiten. Wegen der sehr energischen Wirkung des Quecksilberjodids ist sorgfältig dahin zu sehen, dass das Präparat frei davon sei, dass also Weingeist daraus nichts auflöse.

Quecksilberjodür-Jodid. — Als Boullay eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Jodkalium fällte, zu welcher $^1/_2$ Aeq. Jod gegeben war, erhielt er einen gelben Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen werden konnte, ohne Zersetzung zu erleiden, und der Formel: $Hg_2J, 2HgJ$, entsprach. Dasselbe Jodür-Jodid ist es, in welches sich das aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällte Jodür umwandelt, wenn man es längere Zeit in der Flüssigkeit lässt. Durch Zusammenreiben von Jodid mit $^1/_2$ Aeq. Quecksilber lässt es sich ebenfalls sehr leicht darstellen.

Das Quecksilberjodür-Jodid ist unlöslich in Wasser und, wie gesagt, in Weingeist. Beim Erhitzen wird es roth, schmilzt dann und lässt sich unverändert sublimiren. Die sublimirten Krystalle sind in der Hitze roth, werden aber beim Erkalten gelb. Jodwasserstoffsäure und Lösungen der Jodüre verwandeln es zuerst in Jodür, indem sie Jodid lösen, dann erfolgt Ausscheidung von Quecksilber in Folge der Zersetzung des Jodürs (Boullay).

Quecksilberjodid, HgJ. — Aequivalent: 226,8 oder 2835,5. — In 100: Quecksilber 44,1, Jod 55,9. Beim Zusammenreiben von gleichen Aequivalenten Quecksilber und Jod, unter Benetzen mit Weingeist, entsteht zwar im Wesentlichen dies Jodid, aber es findet immer Verflüchtigung von Jod Statt, so dass also immer etwas Jodür sich bilden muss. Diese Methode der Darstellung ist deshalb nicht zu empfehlen. Nach Dublanc erhält man es indess aus Jodür, wenn man 100 Thle. Quecksilber mit 1000 Thln. Weingeist von 93 Proc. übergiesst und nach und nach, in Portionen aus 10 Thln., 124 Thle. Jod zufügt. Nach jedem Zusatze von Jod schüttelt man um, bis der Weingeist farblos geworden. Sind auf diese Weise 120 Thle. Jod verbraucht, setzt man die letzteren 4 Thle. hinzu, wonach der Weingeist gefärbt bleiben muss. Man wäscht dann mit etwas Weingeist aus.

Gewöhnlich bereitet man sich das Jodid durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Jodkalium oder Jodeisen. Man löst 8 Thl. Quecksilberchlorid und 10 Thl. Jodkalium, jedes für sich, in Wasser, vermischt die Lösungen, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn sorgfältig aus. Soll Jodeisen benutzt werden, was billiger, so übergiesst man 1 Aeq. Jod mit Wasser und verwandelt dasselbe, durch Hinzufügung von Eisenfeilspähnen, in Eisenjodür: FeJ. Die erhaltene Lösung wird sogleich mit der Lösung von 1 Aeq. Quecksilberchlorid gemischt und das niederfallende Quecksilberjodid rasch von der Flüssigkeit getrennt, damit es nicht durch sich ausscheidendes basisches Eisenchlorid verunreinigt werde.

Das durch Fällung erhaltene Quecksilberjodid ist ein prächtig scharlachrothes Pulver, das nach Dublanc dargestellte ist krystallinisch, fast hyacinthroth. Es wird von Wasser nur unbedeutend, wohl aber von Weingeist, besonders heissem, und auch etwas von Aether und fetten Oelen gelöst. Es löst sich leicht in einer Auflösung von Jodkalium auf, und aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es, beim langsamen Erkalten derselben, in prächtig rothen Krystallen (Quadratoctaëder; viergliedrig).

Wird das Quecksilberjodid mässig erhitzt, so verwandelt sich die schön rothe Farbe desselben in Gelb; in höherer Temperatur schmilzt es, siedet und sublimirt zu rhomboidalen Platten (2- und 2gliedrigen, Mitscherlich, 2- und 1gliedrigen, Frankenheim) von ausgezeichnet schön gelber Farbe. Die Form der rothen und der gelben Krystalle ist daher völlig verschieden; das Jodid ist dimorph, und je nachdem es in der einen oder der anderen Form auftritt, ist es roth oder gelb. Das Bemerkenswertheste ist, dass die gelben Krystalle in kürzerer oder längerer Zeit von selbst wieder prächtig roth werden, indem sie sich in ein Aggregat von rothen Krystallen verwandeln. Beim Zerdrücken, Zerreiben oder Ritzen erfolgt diese Umwandlung sogleich. Am längsten gelb bleibt meistens das gelbe Jodid, welches durch mässiges Erhitzen des rothen pulverigen Jodids erhalten worden ist. Die gelben sublimirten Krystalle werden oft schon beim Erkalten wieder roth, in Folge der Reibung oder Erschütterung, die bei dem Zusammenziehen der Krystalle wie des Glases stattfindet. Das Jodid, welches bei dem Vermischen von Quecksilberchloridlösung und Jodkaliumlösung auftritt, ist im ersten Augenblicke ebenfalls gelb, wird aber sehr schnell unter der Flüssigkeit roth. Die Veränderung der Krystalle lässt sich in diesem Falle unter dem Mikroskope verfolgen. Vermischt man die Lösungen heiss mit einander, so ist der Niederschlag sogleich roth. Die Lösungen des Jodids in Weingeist, Aether, Jodkaliumlösung u. a. sind farblos, müssen also das gelbe Jodid enthalten; scheidet sich das Jodid langsam in Krystallen daraus ab, so werden diese roth, bewirkt man aber die Ausscheidung rasch, z. B. indem man die weingeistige Lösung in Wasser giesst, so ist das Jodid im ersten Augenblicke gelb, wird aber ebenfalls bald roth.

Doppelsalze des Quecksilberjodids. Wie das Quecksilberchlorid mit positiven Chloriden eine Reihe ausgezeichneter Doppelchloride bildet, so giebt auch das Quecksilberjodid mit positiven Jodüren Doppeljodide, die Jodohydrargyrate von Bonsdorff's. Man erhält sie im Allgemeinen durch Auflösen des Jodids in der Lösung des Jodürs und Verdampfen der Lösung. Sie sind vorzugsweise von Boullay untersucht.

Kalium-Quecksilberjodid. Eine concentrirte Lösung von Jodkalium nimmt bei Siedhitze auf 1 Aeq. Jodkalium 3 Aeq. Quecksilberjodid auf. Beim Abkühlen krystallisirt zuerst 1 Aeq. Jodid aus, dann liefert die Flüssigkeit die Verbindung: $KaJ, 2HgJ + 3HO$, in

langen gelben Prismen. Die Krystalle geben beim Erhitzen zuerst Wasser, dann, indem sie zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, Quecksilberjodid aus. Weingeist und Aether lösen sie. Wasser zersetzt sie unter Ausscheidung der Hälfte des Quecksilberjodids; die Flüssigkeit liefert dann beim Verdampfen eine Salzmasse, welche KaJ, HgJ ist (vergleiche Bd. II. 2., S. 109). Verdünnte Säuren scheiden aus den Krystallen das Quecksilberjodid ab.

Das Bestreben des Jodkaliums, sich mit Quecksilberjodid zu vereinigen, ist so gross, dass beim Kochen einer Auflösung von Jodkalium mit Quecksilberoxyd Kalium-Quecksilberjodid entsteht, indem in der Flüssigkeit Kali frei wird. Auf diesem Wege kann man ebenfalls zu dem Doppeljodide gelangen.

Natrium-Quecksilberjodid. Die Lösung von Jodnatrium verhält sich gegen Quecksilberjodid wie die Lösung von Jodkalium, sie nimmt 3 Aeq. des Jodids auf. Nachdem die Lösung 1 Aeq. des Jodids abgesetzt hat, liefert sie beim Verdampfen eine gelbe nicht krystallinische Masse, die durch Reiben oder Ritzen roth wird, durch Ausscheidung von Jodid. Auch beim Uebergiessen mit Wasser scheidet sich Jodid aus. Die davon getrennte Flüssigkeit giebt dann zerfliessliche Krystalle, wahrscheinlich, NaJ, HgJ.

Ammonium-Quecksilberjodid. Die Lösung des Quecksilberjodids in einer heissen Lösung von Jodammonium liefert, nachdem sich beim Erkalten Jodid daraus abgeschieden, das Salz AmJ, 3 HgJ + 3HO in gelben Nadeln. Beim Erhitzen desselben entweicht zuerst Wasser, dann schmilzt es, sublimirt zum Theil unverändert, zum Theil wird es zersetzt. Wasser scheidet daraus Jodid ab, die Lösung liefert aber beim Verdampfen dasselbe Salz wieder, so dass Jodammonium in der Lauge zurückbleibt.

Die Jodüre von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium verhalten sich im Allgemeinen gegen Quecksilberjodid wie die Jodüre der Alkalimetalle. Auch mit Chlorüren geht das Quecksilberjodid Verbindungen ein (siehe auch Quecksilberchlorojodid).

Jodwasserstoffsäure löst beim Erwärmen 2 Aeq. Quecksilberjodid. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst Quecksilberjodid ab, die übrige Flüssigkeit giebt dann gelbe nadelförmige Krystalle von sogenanntem sauren Jodid (Wasserstoff-Quecksilberjodid). Sie entlassen schon an der Luft Jodwasserstoff.

Quecksilberoxyjodid (basisches Jodid). Wird Quecksilberjodid mit verdünnter Kalilauge digerirt, so resultirt eine geringe Menge eines gelbbraunen Pulvers, eines Oxyjodids, der Formel: HgJ, 3 HgO, entsprechend. Es ist sehr schwierig, dasselbe frei von Oxyd zu erhalten. Am sichersten wird die Verbindung durch Zusammenschmelzen von 3 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Quecksilberjodid dargestellt (Rammelsberg).

Quecksilberchlorojodid. Eine heisse Lösung von Quecksil-

berchlorid löst Quecksilberjodid auf; die Lösung giebt beim Erkalten farblose Krystalle von $HgJ, 2HgCl$ (Liebig). Boullay will die Verbindung: $HgJ, HgCl$, als gelbes Pulver aus einer heiss mit Jodid gesättigten Chloridlösung erhalten haben.

Quecksilberjodid-Ammoniak. Quecksilberjodid absorbirt, nach H. Rose, 1 Aeq. Ammoniakgas, damit die weisse Verbindung: $HgJ, H_3N (HgJ, HAd)$ bildend, welche an der Luft Ammoniak verliert und roth wird. — Uebergiesst man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt es sich in ein weisses, krystallinisches Pulver, die Verbindung: $2HgJ, H_3N$; wendet man eine grössere Menge Ammoniakflüssigkeit an, so löst sich diese Verbindung mit Zurücklassung eines braunen Pulvers (siehe die folgende Verbindung) und beim Verdampfen der Lösung schiesst sie in kleinen Krystallen an. Sie verliert an der Luft schnell das Ammoniak; auch Wasser und Säuren zersetzen sie (Caillot und Corriol, Rammelsberg).

Quecksilberamioxyjodid. Das braune Pulver, welches bei wiederholter Behandlung des Quecksilberjodids mit siedender Ammoniakflüssigkeit zurückbleibt, ist die Verbindung: $2HgO, HgH_2N, HgJ$ (vgl. Millon, S. 650). Sie entsteht auch, wenn man das Oxyjodid in einem Strome Ammoniakgas bei 180° C. behandelt, oder wenn man das entsprechende Amioxychlorid (S. 674) mit einer Lösung von Jodkalium digerirt. Die Verbindung erträgt ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, giebt aber bei stärkerem Erhitzen, wobei sie schmilzt, Wasser, Quecksilber, Jodquecksilber, Stickstoff. Rasch erhitzt explodirt sie. Sie kann auch als eine wasserhaltige Verbindung von Jodquecksilber und Stickstoffquecksilber betrachtet werden, als $(HgJ, Hg_3N + 2HO)$ (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 48, S. 173) oder als Tetramercurammoniumjodid: $Hg_4NJ + 2HO$.

Quecksilberjodosulfuret. Digerirt man Quecksilberjodid mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Schwefelwasserstoffwasser, so verwandelt es sich in gelbes Jodosulfuret: $HgJ, 2HgS$, das von dem unzersetzten Jodid abgeschlämmt werden kann (H. Rose). Aus einer gemischten Lösung von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in Salzsäure fällt Schwefelwasserstoff zuerst ebenfalls dies Jodosulfuret (Rammelsberg).

Mit Fluor hat das Quecksilber nur in einem Verhältnisse verbunden werden können, nämlich zu

Quecksilberfluorid, $HgFl$. — Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit Flusssäure in ein orangefarbenes Pulver, welches dies Fluorid ist. Es löst sich bei Zusatz von mehr Wasser und Säure und krystallisirt aus der Lösung in dunkelgelben Prismen. Wasser zersetzt das Salz in ein unlösliches basisches und lösliches saures. Es kann in Platingefässen sublimirt werden, jedoch wird das Platin angegriffen; in Glas erhitzt, erhält man Quecksilber und Fluorkieselgas (Berzelius). — Aus der Auflösung des Fluorids in Flusssäure fällt Schwe-

felwasserstoff zuerst das weisse Quecksilberfluosulfuret: HgFl, 2 HgS (H. Rose).

Ammonium-Quecksilberfluorid ist ein weisses pulverförmiges unlösliches Doppelsalz (Berzelius).

Kiesel-Quecksilberfluorür: $3\,Hg_2Fl, 2\,SiFl_3$, entsteht bei der Digestion des Quecksilberoxyduls mit Kieselflusssäure. Es ist ein blassgelbes Pulver, etwas löslich in Wasser und besonders in freier Säure (Berzelius).

Kiesel-Quecksilberfluorid: $3\,HgFl, 2\,SiFl_3$. Quecksilberoxyd wird von überschüssiger Kieselflusssäure zu einem sauren Salz gelöst; die Lösung giebt beim Verdampfen gelbliche Krystalle des neutralen Salzes, welche durch Wasser in ein gelbes unlösliches basisches Salz und das auflösliche saure Salz zersetzt werden (Berzelius).

Mit Cyan hat das Quecksilber nur zu dem Cyanide, HgCy, vereinigt werden können. Behandelt man das Quecksilberoxydul mit Cyanwasserstoffsäure, so scheidet sich metallisches Quecksilber ab, indem ebenfalls dies Cyanid sich bildet.

Quecksilbercyanid, Cyanquecksilber; HgCy. Aequivalent: 126 oder 1575. — In 100: Quecksilber 79,4. Cyan 20,6.

Zur Darstellung des Salzes trägt man in wässerige Blausäure von unbestimmtem Gehalte nach und nach Quecksilberoxyd ein, bis der Geruch der Säure fast vollständig verschwunden ist, und dampft die entstandene Lösung zur Krystallisation ab. Diese einfache Bereitungsmethode liefert das beste Resultat und macht alle anderen überflüssig. Man hat nur dahin zu sehen, dass in der Lösung ein wenig Blausäure überschüssig bleibt, damit sich neben dem Cyanid nicht etwas Oxycyanid bilden kann (siehe dies).

Früher wurde das Cyanquecksilber gewöhnlich mittelst Zersetzung des Berlinerblaus durch Quecksilberoxyd erhalten. Kocht man nämlich 8 Thle. völlig reines Berlinerblau, fein zerrieben, und 1 Thl. Quecksilberoxyd mit 8 Thln. Wasser, so tritt das Cyan an das Quecksilber und das Eisen wird oxydirt. Die von dem ausgeschiedenen Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man zur Trockne, um die geringe Menge einer immer noch darin enthaltenen Eisenverbindung zu zersetzen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bringt die filtrirte Lösung zur Krystallisation. Die Verwandtschaft des Cyans zum Quecksilber ist so gross, dass das Quecksilberoxyd mit fast allen Cyanmetallen Cyanquecksilber und Metalloxyde bildet, und dass auch beim Zusammentreffen von Blausäure mit Quecksilbersalzen Quecksilbercyanid entsteht.

Das Cyanquecksilber bildet farblose, bald durchsichtige, bald undurchsichtige, quadratische Säulen. Es schmeckt bitter und metallisch und wirkt höchst giftig. Von Wasser wird es ziemlich leicht gelöst, weniger auflösend wirkt Weingeist. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es, wenn es trocken, fast völlig in Cyangas und Quecksilber (Bd. II. 1., S. 780); beim raschen Erhitzen hinterbleibt eine schwarze Substanz (Para-

cyan, Bd. II. 1., S. 783). Ist das Cyanid feucht, so treten beim Erhitzen zugleich Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure auf.

Sauerstoffsäuren, selbst concentrirte Schwefelsäure, zersetzen das Cyanid nicht, oder doch nur wenig; die Schwefelsäure bildet damit eine weisse kleisterartige Masse, und beim Erwärmen tritt schweflige Säure auf. Von den Wasserstoffsäuren wird es unter Freiwerden von Blausäure zersetzt (II. 1. S. 792).

Chlor zersetzt das Cyanid, die Zersetzungsproducte sind verschieden, je nachdem Wasser vorhanden oder nicht, und Licht zugleich einwirkt oder nicht. Die Wirkung des Chlors ist vorzüglich durch Bouis untersucht worden (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 267. Pharm. Centralblatt 1847. S. 778; siehe auch Bd. II. 1., S. 826). Wird die Lösung des Cyanids mit Jod digerirt, so entstehen rothes Quecksilberjodid und Jodcyan.

Digerirt man die Lösung des Cyanids mit Eisenfeilspähnen, so wird Quecksilber abgeschieden und Cyaneisen gebildet; war die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, so entstehen, statt des letzteren, Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaures Eisenoxydul.

Mit Salmiak erhitzt, giebt das Cyanid Cyanammonium und es hinterbleibt Quecksilberchlorid. Alkalilösungen wirken selbst bei Siedhitze nicht darauf, weil, wie oben angedeutet, beim Kochen von Cyanalkalimetall-Lösungen mit Quecksilberoxyd Quecksilbercyanid entsteht und Alkali frei wird.

Ammoniakgas wird von Cyanquecksilber langsam absorbirt, die entstehende Verbindung ist löslich in Wasser (H. Rose).

Quecksilberoxycyanid. Basisches Cyanquecksilber. Eine heisse Lösung des Quecksilbercyanids löst Quecksilberoxyd reichlich auf und wird dabei alkalisch. Es ist noch nicht genau ermittelt, ob verschiedene Verbindungen des Cyanids mit Oxyd gebildet werden. Die Lösung von gleichen Aequivalenten der beiden Körper liefert zuerst weisse Nadeln des Oxycyanids: $HgCy, HgO$. Die Krystalle sind in kaltem Wasser wenig auflöslich, reichlich in heissem Wasser. Sie werden beim Erwärmen grau, in Folge der Bildung von Oxydul, in höherer Temperatur treten, unter Verpuffung, Kohlensäuregas, Cyangas, Stickgas und Quecksilberdampf auf.

Das Quecksilbercyanid bildet nicht allein mit den positiven Cyanüren eine Reihe von Doppelcyanüren, sondern geht auch mit vielen Chlorüren, Bromüren, Jodüren und mit verschiedenen Sauerstoffsalzen Verbindungen ein, welche entweder aus den heiss gemischten Lösungen der Bestandtheile beim Erkalten auskrystallisiren oder durch Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten werden.

Quecksilberchlorocyanid. Eine Auflösung gleicher Aequivalente Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid giebt beim Verdampfen luftbeständige Krystalle, quadratische Prismen, von: $HgCy, HgCl$ (Liebig, Poggiale). Dieselbe Verbindung erhielt Weeren (Journ. f.

prakt. Chem. Bd. 64, S. 63) von der Flüssigkeit aus der Darstellung des gasförmigen Chlorcyans, nach Wöhler (Bd. II. 1., S. 827).

Kalium-Quecksilbercyanid: KaCy, HgCy. Das Salz krystallisirt in luftbeständigen farblosen Octaëdern, die in $4^1/_2$ Thln. kalten Wassers löslich sind. Es verknistert stark beim Erhitzen, schmilzt dann und giebt Quecksilberdampf und Cyangas. Wasserstoffsäuren zersetzen es vollständig, Sauerstoffsäuren wirken nur auf das Cyankalium. In den Lösungen verschiedener Metallsalze bringt die Lösung des Salzes Niederschläge hervor, welche bald einfache Cyanüre, bald Doppelcyanüre sind. — Kocht man Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von Cyankalium, so entsteht ebenfalls dies Salz, indem freies Kali in die Flüssigkeit kommt (Gmelin, Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 38, S. 374. Bd. 42, S. 131).

Die folgenden Salze sind von Jackson dargestellt, sie erfordern zum Theil, besonders in Rücksicht auf den Wassergehalt wiederholte Untersuchung (Pharm. Centralblatt 1836. S. 350). Natrium-Quecksilbercyanid: NaCy, 2HgCy + 8HO, krystallisirt in Octaëdern. — Magnesium-Quecksilbercyanid: MgCy, 2HgCy + HO, und Calcium-Quecksilbercyanid: CaCy, 2HgCy + 3HO, krystallisiren ebenfalls in Octaëdern. — Strontium-Quecksilbercyanid: SrCy, HgCy, krystallisirt in vierseitigen Prismen. — Für das Bariumsalz wurde die unwahrscheinliche Formel: 2BaCy, 3HgCy + 23HO, gefunden.

Chlorkalium-Quecksilbercyanid: KaCl, 2HgCy + HO. Das Salz kann nicht allein aus der gemischten Lösung der Bestandtheile erhalten werden, sondern scheidet sich auch aus einer gemischten Lösung von Cyankalium und Quecksilberchlorid ab. Es tritt in glänzenden Blättchen auf, die in Wasser ziemlich leicht, auch in Weingeist löslich sind (Desfosses, Brett). — Bromkalium-Quecksilbercyanid: KaBr, 2HgCy + 4HO, scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die in kaltem Wasser etwas schwer löslich, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind, und auch von Weingeist gelöst werden (Caillot, Brett). — Jodkalium-Quecksilbercyanid: KaJ, 2HgCl. Das Salz tritt in grossen silberglänzenden Blättchen oder langen Nadeln auf, die in Wasser schwerlöslich sind. Säuren scheiden aus der Lösung rothes Quecksilberjodid ab (Caillot, Liebig, Souville).

Chlorammonium-Quecksilbercyanid: AmCl, 2HgCy, krystallisirt in langen seidenglänzenden Nadeln (Brett, Poggiale); aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirt das Salz: 2AmCl, HgCy, in dreiseitigen glänzenden Blättchen aus (Poggiale, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 303).

Chlornatrium-Quecksilbercyanid: NaCl, HgCy, krystallisirt in schönen durchsichtigen Nadeln, die in Wasser, besonders kochendem, leicht löslich sind (Poggiale a. a. O.). Brett erhielt ein Salz mit 2 Aeq. Quecksilbercyanid. — Bromnatrium-Quecksilbercyanid:

$NaBr, 2HgCy + 3HO$. tritt in silberglänzenden Nadeln auf (Caillot). — Jodnatrium-Quecksilbercyanid: $NaJ, 2HgCy + 4HO$, krystallisirt aus Wasser in farblosen kleinen vierseitigen Prismen, aus Alkohol auch wohl in quadratischen Tafeln (Custer).

Chlorbarium-Quecksilbercyanid: $BaCl, HgCy + 4HO$, bildet schöne vierseitige Prismen, die an der Luft verwittern (Poggiale). — Brombarium-Quecksilbercyanid: $BaBr, 2HgCy + 6HO$, krystallisirt, nach Caillot, in glänzenden Blättchen. — Jodbarium-Quecksilbercyanid: $BaJ, 2HgCy + 4HO$, krystallisirt in Blättchen. ist in Wasser und Weingeist löslich (Custer).

Chlorstrontium-Quecksilbercyanid. Eine Lösung von 2 Aeq. Cyanquecksilber und 1 Aeq. Chlorstrontium giebt beim freiwilligen Verdampfen feine seidenglänzende Prismen des Salzes: $SrCl, 2HgCy + 6HO$. — Jodstrontium-Quecksilbercyanid: $SrJ, 2HgCy + 6HO$, gleicht dem Bariumsalz (Custer).

Chlorcalcium-Quecksilbercyanid: $CaCl, 2HgCy + 6HO$. krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, die an der Luft verwittern (Brett, Poggiale). — Jodcalcium-Quecksilbercyanid ist wie das vorige Salz zusammengesetzt, dem es auch übrigens gleicht. — Bromcalcium-Quecksilbercyanid: $CaBr, 2HgCy + 5HO$, bildet farblose, schiefe, vierseitige Prismen, sehr löslich in Wasser und Weingeist (Custer).

Chlormagnesium-Quecksilbercyanid: $MgCl, 2HgCy + 2HO$. An feuchter Luft zerfliessliche Nadeln (Brett, Poggiale). Auch Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Manganchlorür, Chlorzink, Chlornickel, Chlorkobalt sind von Poggiale dargestellt worden (a. a. O.).

Quecksilbercyanid und chromsaures Kali. Eine gemischte Lösung der beiden Salze liefert gelbe blätterige wasserfreie Nadeln, die sich beim Erhitzen in einer Röhre entflammen (Caillot und Podevin). Nach Poggiale sind dieselben nach der Formel: $KaO, CrO_3 + 2HgCy$, zusammengesetzt, während Rammelsberg und Darby die Formel: $2(KaO, CrO_3) + 3HgCy$, geben (Darby, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 204; Rammelsberg ebend. Bd. 84. S. 281).

Quecksilbercyanid und unterschwefligsaures Kali. Kessler erhielt einmal das Salz: $KaO, S_2O_2 + HgCy$ (Pogg. Annal. Bd. 74, S. 274).

Quecksilbercyanid mit oxalsaurem Quecksilberoxydul. St. Evre erhielt aus der Mutterlauge von der Bereitung des Cyanquecksilbers das Salz: $4(HgCy) + Hg_2O, C_2O_3$ (Pharm. Centralblatt 1854. S. 668).

Quecksilber-Eisencyanür. Die Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden durch gelbes Blutlaugensalz weiss gelatinös gefällt, durch rothes Blutlaugensalz gelb.

Kaliumeisencyanür-Quecksilbercyanid. Aus einer heissen Lösung von 2 Thln. Cyanquecksilber und 1 Thl. Blutlaugensalz krystallisirt beim Erkalten die Verbindung: $(2\,KaCy, FeCy) + 3\,HgCy + 4\,HO$ in rhombischen, dem Blutlaugensalz gleichenden blassgelben Tafeln aus (Kane).

Bunsen hat ein interessantes Salz, der Formel: Hg_2FeCy_3, H_3N, HO, entsprechend, dargestellt (Pogg. Annal. Bd. 34. S. 139).

Mit Rhodan bildet das Quecksilber ein Rhodanür und ein Rhodanid.

Quecksilberrhodanür, Hg_2Rn oder $Hg_2C_2NS_2$. — Das Rhodanür fällt als weisser Niederschlag beim Vermischen verdünnter Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Rhodankalium. Es wird von Sauerstoffsäuren wenig angegriffen, aber von Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Erhitzen giebt es Schwefelkohlenstoff, Cyan, Stickstoff, Quecksilber, Schwefelquecksilber und lässt Mellan (Wöhler, Clauss).

Quecksilberrhodanid: $HgRn$ oder HgC_2NS_2. — Die Auflösung des Quecksilberoxyds in Rhodanwasserstoffsäure enthält Rhodanid; sie liefert es beim Verdunsten in nadelförmigen Krystallen, welche wasserhaltig sind und beim Erhitzen sehr verschiedenartige Zersetzungsproducte geben (Berzelius).

Quecksilberoxyrhodanid: $HgRn, 2\,HgO$. — Aus der Auflösung von Kalium-Quecksilberrhodanid fällt Ammoniak dies Oxyrhodanid als gelbes Pulver. Alkalien und Säuren wirken nur wenig darauf. Beim Erhitzen bis 180°C. zersetzt es sich mit schwacher Explosion. — Durch Digestion von Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von Quecksilberrhodanid erhielt Berzelius ein gelbes Pulver, welches er für Rhodanür nimmt, das wahrscheinlich aber das Oxyrhodanid ist (Gmelin).

Kalium-Quecksilberrhodanid: $KaRn, 2\,HgRn$. — Wenn man Rhodankalium mit Quecksilberchlorür zusammenreibt, unter allmäligem Zusetzen von Wasser, so entsteht das Salz, indem sich gleichzeitig metallisches Quecksilber ausscheidet und Chlorkalium bildet ($2\,Hg_2Cl$ und $3\,KaRn$ geben $2\,KaCl$ und $2\,Hg$ und $KaRn, 2\,HgRn$). Aus der von dem Quecksilber und dem etwa unzersetzt vorhandenen Calomel abfiltrirten Flüssigkeit scheidet es sich beim Verdampfen, neben Chlorkalium, in gelben Tafeln ab; diese verwandeln sich, wenn man sie aus Weingeist umkrystallisirt, in perlglänzende, weisse, strahlig gruppirte Nadeln. Kaltes Wasser löst das Salz wenig, heisses mehr, Weingeist und Aether lösen es reichlich, besonders in der Wärme. Auch Salmiak- und Chlorkalium-Lösung nimmt es leicht auf (Clauss).

Selenocyanquecksilber konnte Crookes nicht erhalten, als er eine Lösung von Selenocyankalium mit Quecksilberchlorid versetzte, es resultirte das Doppelsalz: $HgC_2NSe_2, HgCl$ (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78. S. 183).

Sauerstoffsalze der Quecksilberoxyde.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, SO_3. Zur Darstellung dieses Salzes werden gleiche Gewichtsmengen metallisches Quecksilber und concentrirte Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, bis das Quecksilber vollständig verschwunden und eine weisse Salzmasse entstanden ist, worauf man das Gefäss sofort vom Feuer entfernt. Eine zu hohe Temperatur muss sorgfältig vermieden werden, weil diese die Bildung von Oxydsalz veranlasst. Am besten wird sich die Entstehung des Oxydsalzes verhüten lassen, wenn man Quecksilber überschüssig lässt, das heisst, wenn man das Erhitzen unterbricht, ehe noch das Quecksilber völlig in Salz verwandelt ist. Man spühlt die Salzmasse, zur Entfernung der freien Säure, mit etwas Wasser ab.

Da das schwefelsaure Quecksilberoxydul schwer löslich ist in Wasser, so fällt es nieder, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul Schwefelsäure oder ein Schwefelsäure-Salz giebt. Es tritt so in kleinen, nicht messbaren Prismen auf. Man kann das Oxydulsalz mit schwefelsaurem Natron zusammenreiben und die Masse mit kaltem Wasser auslaugen (H. Rose, Städeler).

Das schwefelsaure Quecksilberoxydul erfordert 500 Thle. kaltes, 300 Thle. heisses Wasser um gelöst zu werden. Verdünnte Salpetersäure löst es reichlich, Schwefelsäure scheidet es aus der Lösung ab. Aber auch Schwefelsäure von einer gewissen Concentration löst es, besonders in der Wärme, und aus dieser Lösung kann es in Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. In stärkerer Hitze sublimirt es fast vollständig unzersetzt, nur ein kleiner Theil zerfällt in Quecksilber und Oxydsalz. Am Lichte wird es grau. Mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, verwandelt sich das Salz in ein graues Pulver, nach Kane eine Verbindung von Oxydulsalz mit Quecksilberamidür: $3(Hg_2O, SO_3) + Hg_2H_2N$.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. Neutrales: HgO, SO_3. Man behandelt zur Darstellung dieses Salzes 5 Thle. metallisches Quecksilber mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei Siedhitze, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe der Salzmasse in verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag von Calomel hervorbringt, als Beweis, dass keine Spur Oxydulsalz mehr vorhanden ist. Im Kleinen benutzt man zu dem Processe eine Porzellanschale; für die Darstellung im Grossen behufs der Bereitung von Sublimat (siehe diesen) wendet man gusseiserne Gefässe an, welche man zuletzt, zur Verflüchtigung der etwa vorhandenen freien Säure, stark erhitzt. In jenem Falle erhält man eine weisse, in diesem eine grauweisse Salzmasse von neutralem Salze. Das Salz lässt sich natürlich auch direct aus Quecksilberoxyd und Säure bereiten.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd kann eine hohe Temperatur ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden; es färbt sich beim Erhitzen gelb, dann braun, wird aber beim Erkalten wieder weiss. In Rothglühhitze giebt es Quecksilber, Sauerstoff und schweflige Säure, neben einer geringen Menge von sublimirtem Oxydulsalz (Mohr). Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher es von Wasserstoffsäuren zersetzt wird. Erhitzt man es z. B. in Salzsäuregas, so entstehen Quecksilberchlorid und Schwefelsäurehydrat. Selbst Blausäure giebt damit Cyanquecksilber, indem Schwefelsäure frei wird.

Das Salz kann nicht in Lösung bestehen, es wird durch Wasser in ein citrongelbes basisches Salz: $3HgO, SO_3$ (drittelsaures Salz) und freie Schwefelsäure zerlegt, welche etwas Salz aufgelöst zurückhält. Dies basische Salz ist unter dem Namen Mineralturpeth (*Turpethum minerale*) bekannt. Zur Darstellung desselben behandelt man das neutrale Salz mit Wasser, zuletzt mit heissem, oder fällt man eine verdünnte heisse Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron. Es löst sich äusserst wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem.

Wenn man das neutrale pulverige Salz mit soviel Wasser übergiesst, dass es eben damit bedeckt ist, wodurch es, wie angegeben, gelb wird, so bilden sich allmälig in dem gelben Pulver deutliche Krystalle von wasserhaltigem neutralem Salze: $HgO, SO_3 + HO$, welche entweder farblos oder von eingeschlossenem basischem Salze gelb sind (Eisfeldt, Pharm. Centralbl. 1853, S. 812). Ein saures schwefelsaures Quecksilberoxyd existirt nicht, die Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure giebt nur wieder neutrales Salz.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Kali. Wird 1 Aeq. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Wärme in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali bis zur Auflösung digerirt und ihr dann soviel siedendes Wasser zugegeben, dass eben eine bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten das Doppelsalz: $KaO, SO_3 + (3HgO, SO_3) + 2HO$, in grossen farblosen Krystallen aus (Hirzel, Liebig's Jahresbericht 1850, S. 332). Ein Ammon-Doppelsalz ist auf gleiche Weise zu erhalten, in Krystallen, welche sich am Lichte schwärzen.

Quecksilberamioxysulfat (basisches Amisulfat). Sowohl das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd als auch das basische, der Turpeth, verwandeln sich, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit digerirt werden, in ein weisses schweres Pulver, eine Verbindung von drittelschwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Amidquecksilber oder von Sulfat, Oxyd und Amidid, der Formel: $3HgO, SO_3 + HgH_2N$ oder $2HgO, HgH_2N + HgO, SO_3$, entsprechend, also analog zusammengesetzt der gelben Verbindung, welche durch Zersetzung des weissen Präcipitats erhalten wird (Kane, S. 674). Die Formel kann auch geschrieben werden:

$3 HgO, HgH_2N + SO_3$ (Millon); $\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Hg_2 \end{matrix}\right\} NO, SO_3 + 2 HgO$ (Verbindung von schwefelsaurem Dimercurammoniumoxyd mit Quecksilberoxyd (a. a. O.) oder $HgO, Hg_3N, 2HO + SO_3$ (schwefelsaures Monoxymercurazotin (S. 651).

Säuren lösen die Verbindung. In Wasser suspendirt, wird sie durch Schwefelwasserstoff zersetzt, es entstehen Schwefelquecksilber und schwefelsaures Ammoniumoxyd. Kali entwickelt daraus nicht Ammoniak, wohl aber thun dies die alkalischen Sulfurete. Nach Hirzel resultirt dieselbe Verbindung, wenn man Quecksilberoxyd mit einer heissen Lösung von schwefelsaurem Ammon behandelt (Liebig's Jahresber. 1852, S. 420) und nach Millon scheidet sie sich in Krystallkrusten aus, wenn man kalte concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit neutralem schwefelsauren Quecksilberoxyd sättigt und die Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure verdampfen lässt. Verdampft man aber die Lösung in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, also z. B. unter einer Glocke über Kalk, so resultiren andere Verbindungen, nämlich: $AmO, SO_3 + 3 HgH_2N, SO_3$ oder $2 HgO, SO_3 + H_3N$ oder $3 HgO, SO_3 + H_3N$, je nachdem die Menge des Ammoniaks grösser oder geringer ist (Journal für prakt. Chem. Bd. 40, S. 223).

Quecksilbersulfuretosulfat (schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd) ist die Verbindung, welche bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwefelsaures Quecksilberoxyd zu Anfang entsteht. Jacobson, der sie erhielt, indem er zu einer, mittelst Schwefelsäure bewerkstelligten Lösung des Quecksilbersalzes so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gab, als noch ein weisser flockiger Niederschlag entstand, fand sie nach der Formel: $2 (HgO, SO_3) + HgS$, zusammengesetzt (Pogg. Annal. Bd. 68. S. 410). Sie werden durch Kochen mit Wasser gelblich.

Quecksilberphosphoretooxysulfat: $4 (HgO, SO_3) + 2 HgO + Hg_3P$. In einer durch Zusatz von Schwefelsäure herbeigeführten Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd erzeugt Phosphorwasserstoff zuerst einen gelben Niederschlag, der aber bald weiss wird. Er hat die angegebene Zusammensetzung und enthält ausserdem 4 Aeq. Wasser, die sich durch Trocknen entfernen lassen (H. Rose).

Quecksilberjodosulfat. Quecksilberjodür löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure und es bilden sich weisse glänzende Krystalle, der Formel: $HgO, SO_3 + HgJ$, entsprechend. Auch aus dem Quecksilberjodid können sie auf gleiche Weise, unter Freiwerden von Jod, erhalten werden. Wasser zersetzt sie, Alkohol und Aether nicht. Beim Erhitzen geben sie Jodid mit Zurücklassung von Sulfat (Souville, Riegel).

Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, S_2O_5. Das Salz wird durch Auflösen des frisch gefällten Oxyduls in wässeriger Säure und Abdampfen in farblosen undeutlichen Krystallen erhalten, die

sich in kaltem Wasser schwierig lösen, durch heisses Wasser Zersetzung erleiden. Erhitzt geben sie Quecksilber und Schwefelsäure und es bleibt Sulfat (Rammelsberg).

Digerirt man Quecksilberoxyd mit wässeriger Unterschwefelsäure, so entsteht zuerst schwefelsaures Oxydulsalz; bei Ueberschuss des Oxyds scheint sich indess auch ein basisches unterschwefelsaures Quecksilberoxyd bilden zu können (Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. 59, S. 472).

Schwefligsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Wenn man gefälltes Quecksilberoxyd in Wasser suspendirt und schweflige Säure durch die Flüssigkeit leitet, so ändert es sich in ein weisses pulveriges Salz um, in welchem Rammelsberg Quecksilberoxydul und schweflige Säure nachgewiesen hat (Pogg. Annal. Bd. 67, S. 405 u. f.). Nach Péan de St. Gilles enthält die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd entstehende und nach der Umwandlung des Oxyds in das weisse Salz sogleich abfiltrirte Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, lässt aber nach wenigen Augenblicken ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefligsaurem Quecksilberoxyd als weissen Niederschlag fallen. — Quecksilberoxydsalze werden durch concentrirte Lösungen von schwefligsauren Alkalien, namentlich die leichtlöslichen, schwefligsaures Natron und Ammon reducirt, unter Bildung von basischen Oxydulsalzen, dann von metallischem Quecksilber und selten von Schwefelquecksilber; die Flüssigkeit enthält dann freie schweflige Säure. Durch verdünnte Lösungen der schwefligsauren Alkalien werden die Quecksilberoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind, und im festen Zustande oder in concentrirter Lösung angewandt werden, in der Kälte nicht, oder nur sehr langsam reducirt, beim Kochen wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Metall abgeschieden. Die den Oxydsalzen entsprechenden Haloidsalze werden durch die schwefligsauren Alkalien in der Kälte nicht reducirt, es entstehen Doppelsalze von grosser Beständigkeit und auch beim Kochen erfolgt die Reduction nur unter gewissen Umständen und geht nur bis zur Bildung einer dem Oxydul entsprechenden Haloidverbindung (S. 660).

Man erhält schwefligsaures Quecksilberoxyd durch Zusatz einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Alkali zu einer concentrirten, syrupdicken, von überschüssiger Säure freien Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Die Zusammensetzung des entstehenden schweren, käsigen, weissen Niederschlags von schwefligsaurem Quecksilberoxyd schwankt zwischen HgO,SO_2 und $2HgO,SO_2$, je nachdem das angewandte Salpetersäure-Salz mehr HgO,NO_5 oder $2HgO,NO_5$ enthielt. Es ist schwierig eines dieser Salze rein zu erhalten; besonders leicht zersetzbar ist das Salz: HgO,SO_2, es wird beim Kochen mit Wasser zu einem Gemenge von schwefligsaurem Quecksilberoxydul und Quecksilber. Das Salz: $2HgO,SO_2$, konnte von Péan de St. Gilles fast rein

erhalten werden; es verwandelt sich, wenn es trocken gelinde erwärmt wird, oder beim Kochen mit Wasser, in das mit ihm metamere schwefelsaure Quecksilberoxydul ($2HgO, SO_2 = Hg_2O, SO_3$).

Mit den, den Oxydsalzen entsprechenden Haloidsalzen des Quecksilbers bilden die schwefligsauren Alkalien, wie schon gesagt, Doppelsalze und zwar je nach der Natur des Alkalis, des Schwefligsäure-Salzes und des Salzbilders im Quecksilbersalz, entweder Verbindungen zweier Schwefligsäure-Salze unter gleichzeitiger Bildung eines Haloid-Doppelsalzes, oder Verbindungen von schwefligsaurem Alkali mit dem angewandten Quecksilberhaloidsalze. Die ersteren Verbindungen entstehen auch bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von schwefligsaurem Alkali, indem die Hälfte des Alkalis frei wird. Quecksilberchlorür giebt bei Einwirkung schwefligsaurer Alkalien ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und Alkali enthält, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Die folgenden Doppelsalze sind von Péan de St. Gilles dargestellt worden.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali. Aus den gemischten, gesättigten Lösungen von schwefligsaurem Alkali und Quecksilberchlorid scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, weissen, bündelförmig gruppirten Nadeln ab, der Formel: $KaO, SO_2 + HgO, SO_2 + HO$ entsprechend. Es ist wenig löslich in Wasser, die Lösung reagirt neutral.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu überschüssigem schwefligsauren Natron und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine rhomboëdrische Tafeln, deren Lösung durch Jodkalium nicht gefällt wird. Sie entsprechen der Formel: $NaO, SO_2 + HgO, SO_2 + HO$. — Wendet man heiss gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Natron und Quecksilberchlorid und die letztere Lösung überschüssig an, so zeigt sich eine beginnende Reduction, und die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung einer kleinen Menge von Quecksilberchlorür. Nach dem Filtriren der heissen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine compacte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse aus, welche löslicher ist als das vorige Salz; sie entspricht der Formel: $NaO, SO_2 + 2(HgO, SO_2) + HO$. Die Lösung dieses Salzes ist alkalisch; Jodkalium fällt aus derselben die Hälfte des Quecksilbergehaltes als Jodid, Aetzkali beim Erhitzen den vierten Theil des Quecksilbers als Oxyd.

Die Doppelsalze aus schwefligem Quecksilberoxyd und schwefligsauren Alkalien werden in Lösung beim Sieden auf einmal zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines grauweissen Niederschlags, der sich rasch schwärzt und Quecksilber in Tröpfchen zurücklässt. Der weisse Niederschlag ist schwefligsaures Quecksilberoxydul, das durch die noch übrige schweflige Säure zu Metall reducirt wird, z. B.:

$$2(KaO,SO_2 + HgO,SO_2)$$
$$= Hg_2O,SO_3 \text{ und } KaO,SO_2 \text{ und } KaO,2SO_2$$
$$= 2Hg \text{ und } 2(KaO,SO_3) \text{ und } 2SO_2.$$

Bei Gegenwart eines löslichen Chlormetalls, welches durch schweflige Säure und Schwefligsäure-Salze nicht reducirt werden kann, zersetzen sich die Doppelsalze nicht beim Kochen und die Flüssigkeit lässt sich auf die Hälfte einkochen, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das Chlormetall geht dabei nicht in chemische Verbindung, denn nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren die Schwefligsäure-Doppelsalze wieder aus.

Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid treten unter gewissen Umständen andere Erscheinungen ein. Mischt man 2 Aeq. schwefligsaures Natron und 1 Aeq. Quecksilberchlorid, so ändert sich die Flüssigkeit beim Kochen nicht, mischt man aber die beiden Salze im umgekehrten Verhältnisse, oder setzt man Quecksilberchlorid zu der vorigen Flüssigkeit, so bilden sich beim Erwärmen sogleich perlmutterglänzende Blättchen von Quecksilberchlorür:

1) $HgCl$ u. $2(NaO,SO_2)$ u. $HO = NaO,SO_2 + HgO,SO_2 + HO$ u. $NaCl$,
2) $2HgCl$ u. NaO,SO_2 u. $HO = NaO,SO_3$ u. Hg_2Cl u. HCl.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Weder das eine noch das andere Salz ist im isolirten Zustande zu erhalten. In der Lösung der Quecksilberoxydulsalze erzeugen Unterschwefligsäure-Salze sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Lösungen der Oxydsalze einen weissen oder gelben Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem Quecksilbersalze (H. Rose). Beide Salze sind aber in Verbindung mit anderen Unterschwefligsäure-Salzen gekannt.

Digerirt man die Auflösung von unterschwefligsaurem Kali mit Quecksilberoxyd, so löst sich dieses unter Erwärmen, und beim Erkalten krystallisirt ein Doppelsalz, unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali: $5(KaO, S_2O_2) + 3(HgO, S_2O_2)$, in schwerlöslichen farblosen Prismen aus. Säuren scheiden daraus Schwefel und Schwefelquecksilber ab; Jodkalium fällt aus der Lösung kein Quecksilberjodid. — Das Ammon-Doppelsalz ist äusserst leicht zersetzbar und entspricht der Formel: $4(AmO,S_2O_2) + HgO, S_2O_2 + 2$ aq. Es wird aus der Lösung durch Weingeist in farblosen Prismen abgeschieden. — Das Natronsalz krystallisirt nicht. — Wird die Lösung des Kali-Doppelsalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, so setzt sich allmälig ein braunrother Niederschlag ab, eine Verbindung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul mit unterschwefligsaurem Quecksilberoxydul: $5(Cu_2O,S_2O_2) + 3(Hg_2O, S_2O_2)$. Wasser zersetzt die Verbindung, es geht Schwefelsäure in die Flüssigkeit; Salpetersäure oxydirt sie.

Selenigsaures Quecksilberoxydul. Das neutrale Salz: Hg_2O, SeO_2, fällt beim Vermischen der Lösungen von selenigsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisses Pulver nieder. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich siedend völlig verflüchtigt und in Gestalt von braunen, beim Erkalten durchsichtigen gelben Tropfen sublimirt. Es ist in heisser Salpetersäure löslich. — Durch Schmelzen des neutralen Salzes bei 180° C. und Erhitzen über den Schmelzpunkt soll eine dunkelziegelrothe, undurchsichtige krystallinische Masse von saurem Salze entstehen und der Formel: $3 Hg_2O, 4 SeO_2$ entsprechen (Köhler, Pharm. Centralblatt 1853, S. 476).

Selenigsaures Quecksilberoxyd. Durch Kochen von gefälltem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von seleniger Säure erhielt Köhler ein unlösliches, blassgelbes Salz: $7 HgO, 4 SeO_2$.

Selensaures Quecksilberoxydul. Beim Vermischen der Lösungen von selensaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, wahrscheinlich neutrales Salz, das beim Auswaschen gelb wird und dann der Formel: $6 Hg_2O, 5 SeO_3$ entspricht (Köhler).

Selensaures Quecksilberoxyd. Gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Kochen mit einer Lösung von Selensäure in lebhaft rothes, beim Trocknen sich bräunendes basisches Salz: $2 (3 HgO, SeO_3) + HO$. — Die von dem vorigen Salze abgegossene Flüssigkeit giebt beim Eindampfen in gelinder Wärme neutrales Salz: $HgO, SeO_3 + HO$ in kleinen concentrisch faserigen Warzen (Köhler).

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure sind vorzüglich von Mitscherlich, Lefort, Marignac und Gerhardt untersucht worden (Lefort, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 247; Marignac, ebendaselbst, Bd. 72, S. 55, sehr ausführlich auch das Krystallographische, Gerhardt, ebendaselbst, Bd. 72, S. 74).

Bei der Einwirkung von überschüssigem Quecksilber auf Salpetersäure entsteht im Allgemeinen zuerst stets neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul, aber bei fortgesetzter Einwirkung bilden sich basische Salze, und solche entstehen auch bei Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser.

Lässt man mässig starke Salpetersäure (1,2 specif. Gewicht) mit überschüssigem Quecksilber in der Kälte stehen, so scheidet sich allmälich das neutrale Salz in Krystallen aus, welche der Formel: $Hg_2O, NO_5 + 2 HO$ entsprechen (Mitscherlich, Marignac, Gerhardt; Lefort hatte den Wassergehalt unrichtig angegeben). Es ist, nach Mohr, zweckmässig, sobald die Menge der Krystalle sich nicht vermehrt, das Ganze bis eben zum Wiederauflösen der Krystalle zu erwärmen, dann in eine Porzellanschale zu filtriren und krystallisiren zu lassen. Dadurch wird jede Einmengung von basischem Salze unmöglich, weil sich dies,

wenn es entstanden sein sollte, beim Auflösen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz verwandelt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Erwärmen mit Quecksilber noch mehr des Salzes erhalten, indess kann hier leichter nun basisches Salz resultiren.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind rhombische Tafeln, welche sich von einem schiefen Prisma mit rhombischer Basis ableiten lassen. Sie sind farblos und verwittern etwas an der Luft. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, von einer grösseren Menge Wasser aber unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt (siehe unten). Eine verdünnte Lösung kann daher nur unter Zusatz von Salpetersäure dargestellt werden.

Wird Quecksilber in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten oder Abdampfen der Lösung ebenfalls das neutrale Salz aus und entstehen dünne prismatische Krystalle von basischem Salze, so verwandeln sich diese in der Mutterlauge in rhombische Tafeln des neutralen Salzes (Gerhardt). Es versteht sich von selbst, dass die basischen Salze, wenn sie in Salpetersäure gelöst werden, gleichfalls neutrales Salz geben.

In den Officinen wird das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul zur Bereitung anderer Präparate dargestellt, namentlich zur Bereitung des *Mercurius solubilis Hahnemanni*. Es führt gewöhnlich den Namen: *Mercurius nitrosus frigide paratus*. Eine sehr verdünnte, unter Zusatz der nöthigen Menge Salpetersäure bereitete Lösung (1,100 specif. Gewicht nach der Preussischen Pharmacopoe) ist als *Liquor Hydrargyri nitrici oxydati* officinell.

Wenn man Quecksilber mit nicht starker Salpetersäure übergossen längere Zeit stehen lässt, und besonders wenn man die Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Salzes wiederholt mit Quecksilber erwärmt, so bilden sich lange dünne prismatische Krystalle eines basischen Salzes, indess entsteht häufig sogleich das folgende Salz. Diese dünnen prismatischen Krystalle werden auch, anstatt des neutralen Salzes, oder mit diesem, häufig erhalten, wenn man Quecksilber in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst (siehe oben).

Die Krystalle sind farblos, glänzend und verwittern weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Sie entsprechen, nach Gerhardt, der Formel: $3 Hg_2O, 2 NO_5 + HO$, sind also zweidrittelsaures Salz (anderthalbbasisches). Marignac giebt ihm die Formel: $4 Hg_2O, 3 NO_5 + HO$ (dreiviertelsaures Salz, vierdrittelbasisches). Ob das Salz identisch ist mit dem, welches Mitscherlich zweidrittelsaures Salz nennt und von welchem er sagt, dass es dimorph sei, oder ob Mitscherlich's Salz das folgende Salz ist, bleibt zweifelhaft.

Wird das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in wenig Wasser vertheilt und damit zum Sieden erhitzt, so schiessen beim Erkalten der filtrirten Lösung grosse glänzende Prismen eines anderen basischen Salzes an (Gerhardt). Dasselbe Salz entsteht, nach Marignac,

wenn man die Lösung oder die Mutterlauge von einem der vorhergehenden Salze mehrere Stunden hindurch, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, mit überschüssigem Quecksilber sieden und die Lösung erkalten lässt. Bleiben Krystalle der vorhergehenden Salze bei gewöhnlicher Temperatur in ihrer Mutterlauge, so verändern sie allmälig die Form und verwandeln sich in grosse harte und glänzende Krystalle unseres Salzes.

Die Krystalle dieses Salzes sind farblos und unveränderlich an der Luft. Gerhardt giebt demselben die Formel: $2 Hg_2O, NO_5 + HO$, nach welcher sie halbsaures Salz sind (zweifachbasisches). Marignac fand sie nach der Formel: $5 Hg_2O, 3 NO_5 + 2 HO$ zusammengesetzt (dreifünftelsaures, fünfdrittelbasisches Salz). Wahrscheinlich dasselbe Salz ist es, welchem Lefort die Formel: $2 Hg_2O, NO_5 + 2 HO$ giebt, und welches er durch anhaltende Digestion von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure bei 40 bis 80° C. und ferner dadurch erhielt, dass er das Product der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit siedendem Wasser behandelte, wo es aus der Lösung in grossen Prismen anschoss. Aus einer mit zweifach kohlensaurem Kali, bis zur Entstehung eines Niederschlags, neutralisirten Lösung erhielt er es ebenfalls.

Es ist oben gesagt worden, dass sich das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in wenig Wasser vollständig löse (besonders in gelinder Wärme). Setzt man der Lösung noch etwas Wasser zu, so scheidet sich allmälig ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, giesst man aber sogleich eine grössere Menge von Wasser hinzu, so bildet sich ein leichter rein schwefelgelber Niederschlag. Gerhardt sowohl als Marignac bestätigen für dies gelbe Salz die schon von Kane gefundene Zusammensetzung: $2 Hg_2O, NO_5 + HO$ (halbsaures Salz), und Gerhardt betrachtet es daher als das vorhergehende Salz im amorphen Zustande.

Städler hat verschiedene Doppelsalze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 87, S. 129).

Vermischt man mässig concentrirte Lösungen von neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul und salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich ein Doppelsalz als weisser schwerer Niederschlag aus, welcher aus mikroskopischen Octaëdern besteht. Aus verdünnten Lösungen schiessen allmälig grosse Krystalle aus. Das Doppelsalz entspricht der Formel: $2 (PbO, NO_5) + 2 Hg_2O, NO_5$, enthält also basisches salpetersaures Quecksilberoxydul; das Bleisalz veranlasst das Zerfallen des neutralen Quecksilbersalzes in basisches und Säure. Es löst sich in der sauren Flüssigkeit, aus welcher es sich abgeschieden hat, so wie in verdünnter Salpetersäure beim Kochen auf und krystallisirt aus der Lösung, aber durch Wasser wird es schon in der Kälte zerlegt in salpetersaures Bleioxyd und gelbes basisches Quecksilbersalz.

Mit salpetersaurem Baryt lässt sich ein ganz ähnliches Doppelsalz darstellen.

Das entsprechende Strontiansalz ist leichter löslich, kann deshalb nur aus sehr concentrirten Flüssigkeiten erhalten werden. Es ist höchst empfindlich gegen Licht, es wird im zerstreuten Tageslichte augenblicklich fleischfarben und allmälig braun. Auch die anderen Salze färben sich am Lichte allmälig gelb und bräunlich grün.

Mercurius solubilis Hahnemanni. (Basisch salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak; *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* der Preussischen Pharmacopoe.) Der Niederschlag, welchen Ammoniakflüssigkeit in einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, ist nicht, wie der durch Kali erzeugte (S. 644), Quecksilberoxydul, sondern er enthält neben Quecksilberoxydul stets Ammoniak und Salpetersäure und zwar letztere beide immer in dem Verhältnisse, in welchem sie im salpetersauren Ammoniak enthalten sind (auf 1 Aeq. Ammoniak 1 Aeq. Salpetersäure). Der Niederschlag wird im Allgemeinen basisch salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak genannt. Je nach der Concentration der Auflösung des Quecksilberoxydulsalzes, je nach der grösseren oder geringeren Menge freier Säure, welche dieselbe enthält, je nach der Concentration der Ammoniakflüssigkeit und der Menge derselben, welche man bei der Fällung anwendet, ist das relative Verhältniss der angegebenen Bestandtheile des Niederschlags sehr verschieden, wie schon die Farbe desselben zeigt, welche dunkelschwarz bis ziemlich hellgrau sein kann, ja es enthält derselbe bei beträchtlicher Concentration der Flüssigkeiten und bei einem beträchtlichen Ueberschuss an Ammoniak auch Quecksilberoxyd, in Verbindung mit Ammoniak und Salpetersäure (basisch salpetersaures Quecksilberoxydammoniak), indem die Neigung des salpetersauren Ammoniak, mit Quecksilberoxyd eine Verbindung einzugehen, das Zerfallen des Quecksilberoxyduls in Oxyd und Quecksilber veranlasst, welches letztere sich in feiner Zertheilung dem Niederschlag natürlich ebenfalls beimengt.

Der sammetschwarze Niederschlag, welcher auf angegebene Weise unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln erhalten werden kann, ist es, welchen man unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* in den Officinen aufbewahrt nnd welcher zu einer Zeit als Medicament im hohen Ansehen stand. Im Allgemeinen wird derselbe erhalten, wenn man eine sehr verdünnte, vollkommen oxydfreie und möglichst wenig freie Säure enthaltende Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in der Kälte, unter starkem Umrühren, möglichst schnell mit einer solchen Menge von höchst verdünnter Ammoniakflüssigkeit vermischt, dass durch dieselbe die Säure entweder noch nicht völlig neutralisirt wird — und dies scheint mir das Zweckmässigste zur Erzielung eines Präparats von constanter Zusammensetzung — oder dass durch dieselbe die Flüssigkeit doch nur höchst schwach alkalisch wird. Der Niederschlag muss dann möglichst schnell von der Flüssigkeit durch Decanthiren getrennt, kalt

ausgesüsst und ohne Anwendung von Wärme getrocknet werden. Zu anhaltendes Aussüssen und Aussüssen mit erwärmtem Wasser ist unstatthaft.

Nach G. Mitscherlich enthält der so bereitete *Mercurius solubilis Hahnemanni*: 3 Aeq. Hg_2O, 1 Aeq. NO_5, 1 Aeq. H_3N; Kane aber fand, wenn Zersetzung desselben durch Auswaschen vermieden wurde: 2 Aeq. Hg_2O, 1 Aeq. NO_5, 1 Aeq. H_3N. Lefort konnte das Präparat von keiner constanten Zusammensetzung erhalten (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 249). Mohr hält es für wahrscheinlich, dass nicht Ammoniak und Salpetersäure, sondern Amid und eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs darin vorkommen (Commentar).

Zur Darstellung eines schönen dunkelschwarzen *Mercurius solubilis* sind sehr viele specielle Vorschriften gegeben worden, von denen nur die, welche Mohr empfiehlt, hier eine Stelle finden mag. Man nimmt 1 Thl. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul (S. 696), zerreibt es und bewirkt die vollständige Auflösung desselben in 8 Thln. Wasser durch tropfenweis zugesetzte Salpetersäure und anhaltendes Rühren. Die, wenn es erforderlich, filtrirte Auflösung giesst man in eine geräumige Flasche, und verdünnt sie noch durch 2 Thle. Wasser, mit denen man den Mörser ausgespühlt hat. Hierauf setzt man zu derselben ein Gemisch aus $^1/_2$ Thl. Ammoniakflüssigkeit (von 0,960 specif. Gew.) und 4 Thln. Wasser, unter sehr starkem Bewegen, damit auch nicht vorübergehend an einer Stelle der Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschuss vorhanden ist, verschliesst alsdann die Flasche, schüttelt sie tüchtig und stellt sie ruhig hin, damit sich der Niederschlag zu Boden senke. Dieser wird durch Abgiessen der darüberstehenden Flüssigkeit und zweimaliges Aufgiessen von Wasser abgesüsst, auf einem Filter gesammelt und, nach dem Abtropfen, zwischen Fliesspapier an einem dunkeln Orte ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Uebrigens muss der Apotheker bei der Darstellung genau die Vorschrift der Landespharmacopoe befolgen.

Die gute Beschaffenheit des *Mercurius solubilis* giebt sich im Allgemeinen schon durch die dunkelschwarze Farbe zu erkennen. In einem Platinlöffel erhitzt, wird er gelb unter Ausgabe von salpetrigen Dämpfen, das entstandene Oxyd verflüchtigt sich dann vollständig (*Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum*, welches keine salpetrigen Dämpfe giebt; *Aethiops mineralis*, welcher mit Schwefelflamme verbrennt; *Ferrum oxydulatum nigrum*, welches feuerbeständig ist) *).

Salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd. Salpetersaures

---

*) Zweimal ist es mir bei der Revision von Apotheken vorgekommen, dass sich, durch Nachlässigkeit des Defectarius, in dem Standgefässe für *Mercurius solubilis*, *Ferrum oxydulatum nigrum* befand! und in dem einen Falle enthielt das Gefäss über eine Unze davon. Man denke sich in die Lage des Arztes, der anhaltend das Quecksilberpräparat verschreibt und stets das Eisenpräparat dafür erhält. In dem Gefässe für Calomel fand ich einmal ein Gemenge von Zinkoxyd und Calomel.

Quecksilberoxydul färbt sich beim längeren Aufbewahren, in Folge der Aufnahme von Sauerstoff, gelb, indem ein basisches Oxyduloxyd-Salz entsteht. Man erhält dies Salz rein und von stets gleicher Zusammensetzung, wenn man 1 Thl. Quecksilber mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis zur vollständigem Auflösung des Quecksilbers kocht. Schon während dieser Zeit beginnt die Ablagerung des gelben Salzes, und sie fährt fort, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit in einer dem Siedpunkte nahen Temperatur erhält; endlich aber fällt zugleich weisses basisches Oxydulsalz nieder (Wittstock). Nach Gerhardt entsteht das Salz auch beim Schmelzen von neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul, indem Stickstoffoxyd entweicht. Er bestätigt die von Brooks gefundene Formel: $Hg_2O\,2HgO, NO_5$ ($2Hg_2O, NO_5 + 4HgO, NO_5$).

Dass das Salz nicht salpetrigsaures Quecksilberoxydul ist, wie früher geglaubt wurde, lässt sich auf manchfache Weise darthun. Es giebt, mit kalter Schwefelsäure übergossen, nicht salpetrige Dämpfe. Mit Kochsalz zusammengerieben, entstehen braunrothes Oxychlorid und Chlorür; nach Zusatz von Wasser findet sich in der Flüssigkeit Quecksilberoxyd (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 250, Bd. 72, S. 79; Pharm. Centralbl. 1845, S. 849).

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Die neueste Arbeit über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Salpetersäure ist von Millon (Journal für praktische Chemie, Bd. 40, S. 211 ff.; Pharm. Centralblatt 1847, S. 129 ff.). Die Resultate derselben sind die folgenden.

Löst man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure und verdampft man bei gelinder Wärme, so resultirt eine syrupartige Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure nach einiger Zeit voluminöse Krystalle absetzt. Nach einigen Monaten hat die Flüssigkeit eine constante Zusammensetzung; sie entspricht der Formel: $HgO, NO_5 + 2HO$, ist also ein syrupöses neutrales Salz. Die Krystalle, welche sich ausgeschieden haben, sind ebenfalls neutrales Salz, aber nach der Formel: $2(HgO, NO_5) + HO$ zusammengesetzt. Sie zerfliessen leicht und entlassen leicht etwas Salpetersäure, weshalb sie schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Vermischt man die syrupartige Verbindung mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich dies Salz als eine krystallinische breiartige Masse aus, die auf einem Ziegelsteine getrocknet werden kann. — Ditten erhielt aus einer möglichst neutralen und concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Erkalten auf — 15°C. klare rhombische Tafeln, welche schon im warmen Zimmer zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen, aus welcher sich bald kurze Nadeln ablagerten. Die ersteren Krystalle waren: $HgO, NO_5 + 8HO$, die zweiten: $2HgO, NO_5 + 3HO$.

Wird überschüssiges Quecksilberoxyd in Salpetersäure von 1,21 specif. Gewicht in der Wärme aufgelöst, so setzt sich allmälig aus der

Lösung das halbsaure Salz: $2HgO, NO_5 + HO$ ab, meistens in nadelförmigen Krystallen. Wendet man bei der Bereitung concentrirtere Salpetersäure an, so bildet sich zugleich neutrales Salz und die Krystalle werden zerfliesslich. Dies basische Salz entsteht auch, wenn man das syrupförmige Salz mehrere Monate mit gelbem Quecksilberoxyd stehen lässt.

Alle vorstehend angeführten Salze werden durch Wasser zersetzt, es scheidet sich anfangs ein weisses pulveriges Salz ab, dies färbt sich dann röthlich und endlich bleibt nur Quecksilberoxyd. Das weisse pulverige Salz ist drittelsaures Salz: $3HgO, NO_5 + HO$. Es bleibt auch zurück, wenn man jene Salze so lange erhitzt, bis sie in eine weisse Masse verwandelt sind und diese gepulvert 7- bis 8mal mit kaltem Wasser auswäscht. In höherer Temperatur, von 120° C. an, giebt dies basische Salz zuerst das Wasser ab, bei 250° C. aber beginnt die Entwickelung salpetriger Dämpfe. Es entspricht dem Mineralturpeth (S. 691), welchen es beim Zusammenreiben mit schwefelsaurem Kali oder Natron liefert; mit Chlorkalium und Chlornatrium giebt es ein purpurrothes Oxychlorid: $HgCl, 3HgO$.

Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd pflegt man sich durch Behandeln von Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. in der Wärme darzustellen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag giebt (*Liquor Hydrargyri nitrici oxydati*). Die Lösung liefert beim Verdampfen und Erkalten das halbsaure Salz (*Mercurius nitrosus calide paratus*).

Producte der Wirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxyd. Das salpetersaure Quecksilberoxyd giebt bei der Behandlung mit Ammoniak mehrere Verbindungen. Wird eine verdünnte und nicht sehr saure Auflösung des Salzes in der Kälte mit einer sehr verdünnten Ammoniakflüssigkeit versetzt, so entsteht ein milchweisser Niederschlag, welcher nicht körnig ist und welcher lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. G. Mitscherlich hat denselben analysirt, und um ihn von einigen ähnlichen, dieselben Bestandtheile enthaltenden Salzen zu unterscheiden, soll derselbe Mitscherlich's ammoniakalisches basisches Salz genannt werden. Er enthält: 3 Aeq. HgO, 1 Aeq. NO_5, 1 Aeq. H_3N (basisches salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak: $3HgO, NO_5 + H_3N$). Die Formel kann geschrieben werden: $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}NO, NO_5 + 2HgO$ (basisches salpetersaures Mercurammoniumoxyd).

Durch Kochen mit Wasser wird das Ansehen der vorhergehenden Verbindung verändert, sie wird dichter und körnig, indem Soubeiran's ammoniakalisches basisches Salz entsteht, dessen Zusammensetzung Kane durch die Formel $HgO, NO_5 + HgAd + 2HgO$ ausdrückt, nach welcher es den früher beschriebenen, Chlor und Schwefelsäure enthaltenden Körpern, nämlich dem gelben Körper aus dem weis-

sen Pracipitat (S. 674) und dem Ammonio-Turpeth (S. 691) hinsichtlich seiner Constitution gleicht. Es kann Quecksilberamioxynitrat genannt werden. Millon betrachtet es als: $3 HgO, HgH_2N + NO_5$ (S. 692). Die Formel lässt sich auch schreiben: $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}NO, NO_5 + 2HgO$ (basisches salpetersaures Dimercurammoniumoxyd).

Ein gelbes, krystallinisches, ammoniakalisches basisches Salz erhält man, nach G. Mitscherlich, durch Kochen des nach ihm benannten ammoniakalischen basischen Salzes mit einem Ueberschusse an Ammoniak, unter Zusatz von salpetersaurem Ammon, welches einen Antheil desselben auflöst. Beim Erkalten und Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich krystallinische Platten von blassgelber Farbe aus, welche $2 HgO, NO_5$ und H_3N enthalten. Kane verdoppelt das Aequivalent dieses Salzes und stellt es als eine Verbindung von Soubeiran's Salze mit salpetersaurem Ammon dar: $(HgO, NO_5 + HgAd + 2 HgO) + AmO, NO_5$, weil es durch Auflösung des ersteren Salzes in dem letzteren zu entstehen scheint. Nach Millon ist es: $AmO, NO_5 + 3 HgO, HgH_2N, NO_5$ (S. 650).

Soubeiran's ammoniakalisches basisches Salz löst sich in einer kochenden concentrirten Auflösung von salpetersaurem Ammoniak in beträchtlicher Menge auf, und die Auflösung giebt beim Erkalten kleine, aber sehr glänzende Nadeln, welche Kane zuerst beobachtete und analysirte. Wasser zersetzt Kane's ammoniakalisches basisches Salz, es löst salpetersaures Ammon und lässt Soubeiran's basisches Salz ungelöst zurück. Es enthält die Elemente von $3 (H_4NO, NO_5)$ und $4 HgO$. Kane glaubt, dass in demselben Soubeiran's Salz enthalten ist, wo dann die Elemente von 2 Aeq. salpetersaurem Ammoniak und 2 Aeq. Wasser zu anderweitiger Vertheilung übrig bleiben (siehe auch Hirzel, Seite 650; Liebig's Jahresbericht 1852, S. 420).

Quecksilbersulfuretonitrat. Der weisse Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffgas in der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyds anfangs hervorgebracht wird (S. 692).

Quecksilberphosphoretonitrat. Der weisse Niederschlag, welcher durch Phosphorwasserstoff in der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyds hervorgebracht wird. Er ist nach der Formel: $3 (2 HgO, NO_5) + Hg_3P$ zusammengesetzt und dadurch ausgezeichnet, dass er beim Erhitzen äusserst heftig, durch Stoss weniger heftig explodirt (H. Rose).

Queksilberjodonitrat. Salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid können sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden. Löst man Quecksilberjodid in einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so scheiden sich beim Erkalten weisse perlmutterglänzende Schuppen aus, welche, nach Riegel, das Jodonitrat: $HgO, NO_5 + HgJ$ sind. Preuss, der die Verbindung zuerst auf diese Weise darstellte, fand eine hiervon abweichende Zusam-

mensetzung. — Löst man Quecksilberjodür oder Jodid in heisser Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten dieselbe Verbindung aus (Souville, Riegel).

Vermischt man, nach Liebig, eine kochende Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit halb soviel Jodkalium, als zur vollständigen Ausscheidung von Quecksilberjodid erforderlich ist, so liefert die filtrirte Lösung kleine rothe Krystalle, welche der Formel: $HgO, NO_5 + 2HgJ$ entsprechen (Riegel). — Aus der von dieser abfiltrirten, mit etwas Salpetersäure versetzten und in der Wärme mit Quecksilberjodid gesättigten Flüssigkeit erhielt Riegel nach mehrtägigem Stehen weisse seidenglänzende Nadeln der Verbindung: $2(HgO, NO_5) + 3HgJ$.

Sämmtliche Jodonitrate des Quecksilbers werden durch Wasser zersetzt, es scheidet sich Jodid aus und in die Flüssigkeit geht salpetersaures Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen geben sie salpetrige Dämpfe, es sublimirt dann Jodid und Oxyd bleibt zurück.

Quecksilbercyanonitrat. Aus einer mit Cyankalium vermischten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd krystallisirt eine Verbindung des letzteren Salzes mit Cyanquecksilber in glänzenden Schuppen aus, die, nach Desfosses, der Formel: $HgO, NO_5 + HgCy + 2HO$ entsprechen (?). Eine Auflösung des Quecksilberoxycyanids (S. 686) in sehr verdünnter Salpetersäure liefert beim Verdampfen farblose Säulen, Tafeln oder Schuppen, die bei 100° C. nichts verlieren, in höherer Temperatur zersetzt werden (Johnston).

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul. Lässt man Untersalpetersäure auf metallisches Quecksilber wirken, so entsteht unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas ein weisses Salz, welches salpetersaures Quecksilberoxydul ist (Gerhardt). Das gelbe Salz, welches Lefort für salpetrigsaures Quecksilberoxydul nahm (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 245; Pharm. Centralbl. 1845, S. 853) ist, nach Gerhardt, salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 79).

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Die Lösung des Quecksilberoxyduls in wässeriger Ueberchlorsäure giebt beim Verdampfen kleine luftbeständige nadelförmige Krystalle des Oxydulsalzes. — Das Oxyd-Salz, auf gleiche Weise zu erhalten, schiesst schwierig in wasserhellen Säulen und Tafeln an, welche zerfliesslich sind.

Chlorsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, ClO_5. — Frisch gefälltes Quecksilberoxydul löst sich leicht in wässeriger Chlorsäure; die Lösung, über Schwefelsäure eingedampft, liefert bis zum letzten Tropfen grosse prismatische Krystalle (zwei- und zweigliedrig) die an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz schnell verlieren, ohne dass sie doch Wasser enthalten. Wasser und Alkohol lösen die durchsichtigen Krystalle leicht auf, die veränderten mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Bis 250° C. langsam erhitzt, giebt das Salz Sauerstoff und verwandelt sich in

ein Gemenge von Oxyd und Chlorid. Die unvollständige Löslichkeit des trübe gewordenen Salzes beruht auf der Entstehung einer unlöslichen Modification, die schon von Vauquelin beobachtet ist. Man erhält sie durch Verdampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser. Mit brennbaren Körpern detonirt das chlorsaure Quecksilberoxydul äusserst heftig (Wächter, Journal für praktische Chemie, Bd. 30, S. 322).

Chlorsaures Quecksilberoxyd. Die Lösung des Oxyds in der wässerigen Säure liefert, nach Wächter (a. a. O.), beim Verdampfen im Wasserbade, kleine tafelförmige Krystalle, der Formel: $2HgO, ClO_5 + HO$ entsprechend, also ein basisches Salz. Beim Erhitzen verhält sich dasselbe wie das Oxydulsalz. Durch Wasser wird es in ein lösliches saures und unlösliches basischeres zersetzt. Mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben, scheidet sich rothes Oxychlorid aus.

Bromsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, BrO_5. Das Salz schiesst aus der Auflösung von Quecksilberoxydul in überschüssiger Bromsäure beim Verdampfen in weissen Blättchen an. Es ist nur mit Hülfe von Säuren in Wasser löslich, so dass es beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und bromsaurem Kali niederfällt. Beim Behandeln mit Wasser giebt es ein gelbes basisches Salz: $2Hg_2O, BrO_5$ (Rammelsberg).

Bromsaures Quecksilberoxyd. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit wässeriger Bromsäure in das Salz und es geht nur wenig davon in die saure Flüssigkeit. Es ist ein weisses Pulver, das über 600 Thle. kaltes Wasser und 60 Thle. siedendes Wasser bedarf, um gelöst zu werden. Salzsäure löst es, unter Zersetzung, leicht auf. Die Formel für dasselbe ist: $HgO, BrO_5 + 2HO$ (Rammelsberg). Aus einer warmen Lösung des Salzes fällt Ammoniakflüssigkeit ein Amioxybromat: $HgO, BrO_5 + HgH_2N + 2HgO$ $\left(\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}NO, BrO_5 + 2HgO\right.$, basisch bromsaures Dimercurammoniumoxyd$\left.\right)$ als gelblichen Niederschlag, der getrocknet beim Erhitzen heftig explodirt (Rammelsberg).

Jodsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, JO_5. Das Salz ist in neutralen Flüssigkeiten so wenig löslich, dass es durch wechselseitige Zersetzung dargestellt werden kann. Es giebt beim Erhitzen Jodquecksilber, Quecksilber und Sauerstoff. Verdünnte Salzsäure löst es unter Entwickelung von Chlor (Vauquelin, Rammelsberg).

Jodsaures Quecksilberoxyd: HgO, JO_5 entsteht bei Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit wässeriger Jodsäure. Es ist weiss, pulverig und so löslich in neutralen Flüssigkeiten, dass es nicht durch Fällung erhalten werden kann (Rammelsberg).

Cyansaures Quecksilberoxydul. Beim Vermischen der Lösungen von cyansaurem Baryt und salpetersaurem Quecksilberoxydul

entsteht ein weisser Niederschlag von cyansaurem Quecksilberoxydul (Wöhler).

Knallsaures Quecksilberoxyd: HgO, C_2NO, oder quecksilberknallsaures Quecksilberoxyd: $HgO, C_4NO_3{}^\frown HgN$. Das unter dem Namen Howard's Knallquecksilber schon lange bekannte und wegen der Benutzung zum Füllen der Zündhütchen so wichtige Salz. Die Art und Weise der Bildung, so wie die Constitution sind schon Bd. II. 1, S. 814 ff. im Allgemeinen besprochen worden.

Zur Darstellung desselben löst man in 12 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht mit Hülfe von Wärme 1 Thl. Quecksilber auf und fügt dann 11 Thle. Weingeist von 89 Procent hinzu. Unter starker Entwickelung von Kohlensäure und Salpeteräther scheidet sich das Salz krystallinisch aus. In der Fabrik von Sellier und Bellot wird die Bereitung unter einem leichten Schuppen in grossen Retorten ausgeführt, deren Hals mit langen Kühlröhren von Thonmasse in Verbindung steht.

Das Knallquecksilber ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in kochendem Wasser weit mehr, so dass es durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Bei 186° C., so wie durch Reiben mit harten Körpern und durch Schlag detonirt es mit der äussersten Heftigkeit. Es muss in hölzernen, nur lose bedeckten Gefässen unter Wasser aufbewahrt werden; das Zerreiben geschieht auf einem Reibsteine von Marmor mit einem hölzernen Läufer. Es wird, entweder rein oder gemengt mit etwas Salpeter, durch den Druck metallener Stifte in die kupfernen Hütchen gepresst. Die Detonation das Salzes ist in dem plötzlichen Zerfallen in Stickstoffgas, Kohlensäuregas und Quecksilberdampf begründet. Das Zerfallen erfolgt so plötzlich, dass es nur in kleinen Quantitäten und in sehr starken Gewehren zum Treiben von Kugeln benutzt werden darf.

Stärkere Basen scheiden aus dem Salze nur die Hälfte des Quecksilbers als Oxyd ab, es entstehen Doppelsalze oder Quecksilberknallsäure-Salze (a. a. O. Siehe auch Fritzsche, Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 150 ff.).

Kohlensaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, CO_2. — Zur Darstellung des Salzes tröpfelt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine frisch und kalt bereitete Auflösung von zweifach kohlensaurem Alkali, lässt den entstandenen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit, um etwa ausgeschiedenes basisches Salpetersäure-Salz zu zersetzen, süsst ihn dann mit kohlensäurehaltigem Wasser aus und trocknet ihn über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme und geschützt vor Einwirkung von Licht (Setterberg, Lefort).

Das Salz stellt ein hellgelbes Pulver dar. Es zerfällt sehr leicht in Oxyd, Quecksilber und Kohlensäure, so beim Erhitzen bis 130° C. und bei der Behandlung mit heissem Wasser. Auch durch Licht wird es geschwärzt.

Neutrale kohlensaure Alkalien geben mit dem salpetersaurem Queck-

silberoxydul einen dunkeln Niederschlag, indem sie dem zuerst entstandenen Kohlensäure-Salze Kohlensäure entziehen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 245).

Kohlensaures Quecksilberoxyd. Tröpfelt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von neutralem kohlensauren Alkali, so dass letzteres Salz sehr überschüssig bleibt, so fällt viertel kohlensaures Quecksilberoxyd: $4HgO, CO_2$ nieder. Verfährt man auf gleiche Weise mit zweifach kohlensaurem Alkali, so ist der Niederschlag drittelsaures Salz: $3HgO, CO_2$. Beide Salze gleichen sich im Aeusseren sehr, das letztere ist dunkelbraun, das erstere mehr ocherfarben. Sie können bei 130° C., ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden, ätzende Alkalien scheiden Oxyd davon ab (Millon, Journal für praktische Chemie, Bd. 40, S. 215).

$_c$Phosphorsaures Quecksilberoxydul. Die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch gewöhnliches phosphorsaures Natron weiss gefällt. Der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser grau, ein Gemenge von Quecksilber und unverändertem Salz, in der Flüssigkeit findet sich Oxydsalz.

$_b$Phosphorsaures Quecksilberoxydul (paraphosphorsaures Quecksilberoxydul) ist ein schweres weisses Krystallpulver, der Formel: $2Hg_2O, {}_bPO_5 + HO$ entsprechend. Es löst sich in Salpetersäure; frisch gefällt auch in einer Lösung von $_b$phosphorsaurem Natron; bei 100° C. getrocknet ist es aber in der letzteren unlöslich (Schwarzenberg).

$_c$Phosphorsaures Quecksilberoxyduloxyd. Das Salz entsteht durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxyduloxyd und phosphorsaurem Natron. Man übergiesst das gepulverte Quecksilbersalz (S. 701) mit einer concentrirten Lösung von $_c$phosphorsaurem Natron; es ändert dabei die Farbe, wird nämlich dunkler gelb; man erwärmt dann gelinde und süsst mit kaltem Wasser anhaltend aus. Die Formel für das Salz ist: $Hg_2O HgO HO, PO_5$. Das Wasser geht bei 100° C. noch nicht weg (Th. Brooks).

$_c$Phosphorsaures Quecksilberoxyd. Beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und phosphorsaurem Natron fällt das Salz als weisses schweres Pulver nieder. Es ist nicht löslich in Wasser, aber löslich in Säuren, auch in Phosphorsäure.

$_b$Phosphorsaures Quecksilberoxyd (paraphosphorsaures Quecksilberoxyd); Paraphosphorsaures Natron bringt in der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zuerst einen weissen, dann einen gelblichrothen Niederschlag hervor, löslich in Säuren und der Formel: $2HgO, {}_bPO_5$ entsprechend.

Chromsaures Quecksilberoxydul. Beim Vermischen der Lösungen von chromsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt chromsaures Quecksilberoxydul als dunkel ziegelrothes Pulver nieder. Nach den übereinstimmenden Analysen von Godon und Gmelin ist dasselbe nach der Formel: $4Hg_2O, 3CrO_3$ zus mmengesetzt. Kocht

man dies Salz mit etwas Salpetersäure, so verwandelt es sich in ein prachtvoll rothes krystallinisches Pulver, welches neutrales Salz ist: Hg_2O, CrO_3 (Darby, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 211). Beim Erhitzen giebt das chromsaure Quecksilberoxydul Sauerstoffgas und Quecksilberdampf, und es bleibt höchst zartes Chromoxyd zurück.

Chromsaures Quecksilberoxyd. Giesst man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali, so scheidet sich drittelsaures Salz: $3\,HgO, CrO_3$ als ziegelrother Niederschlag aus. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung des chromsauren Kalis. Mit rothem Quecksilberoxyd wird aber auf diese Weise viertelsaures Salz: $4\,HgO, CrO_3$ erhalten, das dunkelviolett oder braun ist (Millon, Journal für praktische Chemie, Bd. 40, S. 214).

Arsenigsaures Quecksilberoxydul und arsenigsaures Quecksilberoxyd treten als weisse Niederschläge auf (Berzelius).

Arsensaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Giebt man eine Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Kali zu der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht anfangs ein weisser, Arsensäure und Salpetersäure enthaltender Niederschlag, der sich aber beim Erwärmen in purpurfarbenes oder braunes krystallisirtes arsensaures Quecksilberoxydul verwandelt. Dasselbe ist, nach Simon, nach der Formel: $2\,Hg_2O, AsO_5 + 2\,HO$ zusammengesetzt, giebt beim Erhitzen zuerst das Wasser, dann Quecksilber aus und hinterlässt gelbes arsensaures Quecksilberoxyd, das in höherer Temperatur in Quecksilber, arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt. Es wird von Salpetersäure gelöst, von Salzsäure in Calomel verwandelt. Giebt man dies Salz zu einer Auflösung von Arsensäure und verdampft man zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein weisses Pulver, welches neutrales Salz ist: Hg_2O, AsO_5.

Antimonsaures Quecksilberoxydul. Durch wechselseitige Zersetzung als orangefarbener Niederschlag zu erhalten.

Antimonsaures Quecksilberoxyd. Das durch wechselseitige Zersetzung zu erhaltende Salz: HgO, SbO_5 ist ein orangefarbener Niederschlag. Auf trocknem Wege kann man das Salz durch Erhitzen von 1 Thl. Antimonpulver mit 6 bis 8 Thln. Quecksilberoxyd in einer Retorte als dunkelolivengrüne Masse erhalten, die schwache Glühhitze verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden. In diesem Zustande wird es weder von Säuren noch Alkalien auf nassem Wege angegriffen (S. 572).

Wolframsaures Quecksilberoxydul: Hg_2O, WO_3. Das Salz, welches durch wechselseitige Zersetzung als gelblicher Niederschlag erhalten wird, ist so wenig löslich, dass man das salpetersaure Quecksilberoxydul zur quantitativen Bestimmung der Wolframsäure benutzen kann (Berzelius, S. 404).

Wolframsaures Quecksilberoxyd. Wird kochende Quecksilber-

chloridlösung mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von neutralem wolframsauren Natron vermischt, so fällt weisses zweidrittelsaures Salz: $3HgO, 2WO_3$ nieder. — Ein anderthalbsaures Salz scheidet sich ebenfalls als weisses Pulver aus, wenn man eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit wolframsaurem Natron fällt. Beide Salze hinterlassen beim Glühen Wolframsäure.

Zinnsaures Quecksilberoxydul und Oxyd. Zinnsaures Kali fällt die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gelb, der Niederschlag wird aber bald grünlich, dann dunkelgrün. Er ist nach der Formel: $Hg_2O, SnO_2 + 5HO$ zusammengesetzt. — Das Oxydsalz fällt anfangs weiss nieder, wird aber nachher grün und entspricht der Formel: $HgO, SnO_2 + 6HO$ (Moberg).

Amalgame.

Die Verbindungen oder Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden Amalgame genannt. Die flüssigen Amalgame enthalten häufig feste Amalgame, Verbindungen in bestimmten Verhältnissen, in Quecksilber suspendirt, indem sie beim Pressen festes Amalgam zurücklassen.

Kalium- und Natrium-Amalgam werden durch Eintragen von Kalium und Natrium in erwärmtes Quecksilber dargestellt, bei möglichstem Ausschluss der Luft. Die Bildung dieser Amalgame erfolgt unter starker Erhitzung, gleichsam unter Verpuffung, und selbst bei geringem Gehalte an Kalium und Natrium sind sie starr.

Zink, Blei, Zinn und Wismuth lösen sich in erwärmtem Quecksilber sehr leicht auf. Das Wismuthamalgam ist sehr dünnflüssig und macht auch andere Amalgame dünnflüssig.

Werden 284 Wismuth, 118 Zinn und 201 Blei im feinzertheilten Zustande bei + 18° C. in 1616 Thle. Quecksilber eingetragen, so erfolgt, nach Döbereiner, in Folge der schnellen Verflüssigung der starren Metalle eine Abkühlung bis — 10° C.

Ein Amalgam von 100 Quecksilber, 175 Zinn, 310 Blei, 500 Wismuth, welches bei 70,5° C. vollkommen flüssig ist und welches erst bei 60° C. erstarrt, eignet sich zum Ausspritzen anatomischer Präparate (Göbel).

Das Amalgam von Zinn und Quecksilber dient zum Belegen des Spiegelglases, zur Anfertigung der Spiegel. Man breitet Stanniol auf einer glatten Tafel von Marmor aus, verreibt auf derselben mittelst eines Hasenlaufes etwas Quecksilber und giesst auf das so angequickte Zinn mehrere Linien hoch Quecksilber. Man schiebt hierauf die Glastafel über einen Papierstreifen in das Quecksilber, beschwert sie mit Gewichten, durch welche das überschüssige Quecksilber ausgedrückt wird und

das Zinnamalgam mit dem Glase in Berührung kommt, und neigt nach einiger Zeit die Tafel mehr und mehr, damit das Quecksilber abfliesse.

Zur Darstellung gekrümmter Spiegel schwenkt man das Glas mit einem Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Blei, Wismuth und dem neunfachen Gewichte Quecksilber aus und lässt die Belegung allmälig fest werden. Oder man nimmt dazu ein Amalgam von 4 Thln. Zinn, 1 Thl. Queksilber, und erwärmt das Glas bis zum Schmelzpunkte dieses Amalgams.

Das Amalgam aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink und 2 Thln. Quecksilber wird für die Reibekissen der Elektrisirmaschinen gebraucht (Kienmayer's Amalgam).

Mit Kupfer giebt das Quecksilber ein blassrothes Amalgam.

Zinkamalgam wird durch Vermischen von geschmolzenem Zink mit Quecksilber erhalten, oder durch Verreiben von 1 Zinkfeile, 4 Quecksilberchlorid und 2 Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Quecksilber. Das Amalgam aus 1 Thl. Zink und 12 Thln. Quecksilber wird zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers angewandt, indem man letzteres unter Zusatz von Weinstein und Salzsäure mit ersterem siedet.

Gold und Silber lösen sich leicht in Quecksilber auf; die so entstandenen Amalgame dienen zur Feuervergoldung und Feuerversilberung, indem man das zu vergoldende oder zu versilbernde Metall, namentlich Messing, Tomback u. s. w., mit demselben erhitzt. Damit sich das Amalgam leicht auf dem Metalle ausbreite, wird dasselbe mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bestrichen (angequickt).

Amalgame von mehreren der Metalle, welche sich direct nicht in Quecksilber auflösen, z. B. von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man, nach Böttger, dadurch, dass man Natriumamalgam, welches ein Procent Natrium enthält, mit einer Auflösung der Chlorüre der genannten Metalle übergiesst. Auf diese Weise lassen sich auch die Amalgame von Barium, Calcium u. s. w. darstellen. Eisenamalgam kann auch aus 1 Eisenfeilspähnen, 2 Quecksilberchlorid und 2 Wasser unter Beifügung einiger Tropfen Quecksilber erhalten werden. Ueber die bestimmten Verhältnisse, in denen sich das Quecksilber mit Metallen verbindet, siehe Crookewit, Journal für praktische Chemie, Bd. 45, S. 87.)

Amalgame zum Ausfüllen hohler Zähne. — Amalgame, welche unmittelbar nach der Darstellung teigig, knetbar sind, erhärten mit der Zeit zu einer sehr festen Masse. So ist es z. B. der Fall mit der Spiegelbelegung. Es beruht dies Erhärten nicht auf einer Verdampfung des Quecksilbers, sondern auf dem Krystallinischwerden der Amalgame oder vielleicht richtiger, auf dem Auskrystallisiren eines quecksilberärmeren festen Amalgams, worin sich das übrige Quecksilber eingeschlossen befindet. Drückt und verreibt man solche erstarrte Amalgame, so werden sie wieder teigig und erst allmälig erstarren sie dann

wieder. Diese Eigenschaft befähigt die Amalgame als Zahnkitt dienen zu können. Das erste Amalgam, was für diese Zwecke angewandt wurde, war ein Kupferamalgam. Man gab es später wegen der dunkeln Farbe auf und setzte an seine Stelle das Amalgam einer Legirung von Zinn und Cadmium.

Zur Darstellung des Kupferamalgams befeuchtet man Kupferpulver, wie es aus Kupfervitriol durch Fällen mit Eisen erhalten wird, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, giesst heisses Wasser darauf und incorporirt dann die erforderliche Menge von Quecksilber. Die anfangs pulverige Masse erlangt unter dem Drucke des Pistills bald die gewünschte Consistenz. Das Amalgam, welches zwischen 25 bis 33 Proc. Kupfer enthalten kann, erstarrt nach einiger Zeit zu einer sehr harten Masse, natürlich um so rascher, je kupferreicher es ist. Bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt schwillt es etwas auf und es treten Quecksilbertröpfchen an die Oberfläche. Wird es nun in einer Reibschale verrieben, so wird es nach dem Erkalten und nach längerem Reiben so weich, dass man es zwischen den Fingern kneten kann, wie feuchten Thon, besonders wenn man das mit den Fingern zusammengeknetete Amalgam abwechselnd mit dem Pistill kräftig drückt. In diesem Zustande kann es in die kleinsten Höhlungen gedrückt werden und erhärtet es, wenn es 30 Proc. Kupfer enthält, nach wenigen Stunden. Es lassen sich mit dem Amalgame Glasröhren hermetisch verschliessen (Pettenkofer, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 70, S. 344).

Das Zinnamalgam bereitet man durch Verreiben von Stanniol mit Quecksilber. Man bindet das Amalgam in Handschuhleder, presst das überschüssige Quecksilber so kräftig als möglich aus, erwärmt trocken, reibt unter Wasser längere Zeit und wiederholt dies Verfahren. Es entsteht so eine plastische Masse, welche nach einigen Tagen hart wird (Varrentrapp). Dies Amalgam kann wohl das mittelst einer Legirung von Zinn und Cadmium bereitete ersetzen. Varrentrapp fand in einer solchen Legirung $^1/_3$ Cadmium, ich fand in einer solchen fast $^2/_3$ Cadmium; in einer anderen ausserdem noch Gold und Silber. Die Legirung wird gefeilt und mit Quecksilber zur passenden Consistenz verrieben.

Zur Bestimmung und Scheidung des Quecksilbers. — Das Quecksilber pflegt aus einer Lösung seiner Salze im metallischen Zustande durch Zinnchlorür abgeschieden zu werden. Die Lösung darf keine Salpetersäure enthalten, sie muss eventuell durch Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure davon befreit werden. Man giebt zu der sauren Lösung eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Zinnchlorür, digerirt einige Zeit und kocht schliesslich einige Minuten lang. Das Quecksilber fällt anfangs in höchst feiner Zertheilung als schwarzer Niederschlag, allmälig wird derselbe grau, indem sich grössere Quecksilberkügelchen bilden. Nach vollständigem Erkalten giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht das Quecksilber mit salzsäurehaltigem Wasser aus, erwärmt es

auch wohl mit Salzsäure, wenn es nicht zu grösseren Kügelchen zusammengehen will, entfernt die Säure durch Wasser, spühlt es in ein Porzellanschälchen, lässt den grössten Theil der Flüssigkeit von Fliesspapier aufsaugen, trocknet das Metall, ohne Wärme, an der Luft und bestimmt das Gewicht durch Wägen mit dem Schälchen und Wägen des leeren Schälchens. — Auch aus unlöslichen Quecksilbersalzen lässt sich das Quecksilber auf diese Weise, nämlich durch Digestion mit Salzsäure und Zinnchlorür abscheiden.

In manchen Fällen kann es rathsam sein, das Quecksilber als Chlorür zu fällen. Es geschieht dies durch ameisensaures Kali oder Natron und es ist dabei die Gegenwart von Salpetersäure nicht hinderlich. Man sättigt die saure Lösung fast vollständig mit Kalihydrat, fügt die Lösung des ameisensauren Alkalis hinzu und setzt die Flüssigkeit einige Tage lang einer Temperatur von 50 bis 80° C. aus, wodurch vollkommene Fällung als Chlorür erfolgt. Höhere Temperatur muss vermieden werden, weil dann Reduction zu Metall stattfindet. Man sammelt das Chlorür auf einem gewogenen Filter, oder einem Filter, zu welchem ein Tara-Filter gemacht ist, trocknet und wägt es. Die abgegangene Flüssigkeit muss stets nochmals mit ameisensaurem Alkali versetzt und in die Wärme gestellt werden, um sich Gewissheit zu verschaffen, dass alles Quecksilber gefällt wurde. Man trocknet das Chlorür nicht vor diesem Controlversuche, damit man nöthigenfalls das nachträglich gefällte Chlorür dazu bringen kann. Auch durch Schwefelwasserstoffgas lässt sich das Quecksilber vollständig als Schwefelquecksilber fällen. Ist in der Flüssigkeit nur Oxyd enthalten und kommt keine Verbindung vor, welche zur Ausscheidung von Schwefel Veranlassung giebt, so kann die Menge des Quecksilbers aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers, HgS, berechnet werden. Ist man nicht sicher, dass das Schwefelmetall eine constante Zusammensetzung habe, so wird dasselbe, mit dem Filter, mit Salzsäure übergosssen und durch Digestion unter Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt und gelöst. Aus der filtrirten chlorfreien Lösung fällt man dann entweder nochmals durch Schwefelwasserstoff das Sulfuret HgS oder aber man scheidet das Quecksilber durch Zinnchlorür, oder fällt Quecksilberchlorür durch ameisensaures Alkali. Auf gleiche Weise muss operirt werden, wenn man aus einer Lösung das Quecksilber durch Schwefelammonium gefällt hat, was in der Kälte geschehen muss.

Da die Quecksilberverbindungen, wenn sie mit alkalischen Basen (einige auch für sich) erhitzt werden, metallisches Quecksilber abgeben, so kann auch auf diesem Wege das Quecksilber derselben bestimmt werden. Man mengt die zu untersuchende Verbindung mit Natronkalk (Kalkhydrat mit Natronlauge übergossen, eingedampft und geglüht) bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, schüttet vor dasselbe eine Lage reinen Natronkalks, zieht die Oeffnung zu einer Spitze aus, welche man herabbiegt und in eine kleine Vorlage treten lässt, worin sich etwas Wasser befindet. Man erhitzt, wie bei der Elementaranalyse organischer

Körper, erst die Schicht Natronkalk, dann, allmälig zurückschreitend, das Gemenge. Das Quecksilber destillirt in die kalt zu haltende Vorlage. Man schneidet, nach beendetem Versuche, die Spitze der Röhre ab, spühlt das darin befindliche Quecksilber in die Vorlage, bringt die Gesammtmenge des Quecksilbers in ein Schälchen und trocknet es. Um den Quecksilberdampf, mit welchem die Röhre nach dem Versuche angefüllt ist, in die Vorlage zu treiben, kann man zweckmässig hinter das Gemenge in die Röhre eine Lage kohlensauren Kalk bringen, dessen Kohlensäure beim Glühen den Dampf austreibt.

Die Scheidung des Quecksilbers von anderen Metallen wird auf dem geeignetsten der angegebenen Wege bewerkstelligt, wobei es sich von selbst versteht, dass diese Metalle, wenn sie bequem vor dem Quecksilber zu fällen sind, zuvor gefällt werden, z. B. Silber durch Salzsäure, Blei durch Schwefelsäure. Weil bei der Fällung des Quecksilbers durch Zinnchlorür, wenn andere Metalle vorhanden sind, das Zinn der Bestimmung dieser Metalle hinderlich sein kann, so ist es rathsam, in diesem Falle zur Reduction des Quecksilbers phosphorige Säure (durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft entstehende Säure) anstatt des Zinnchlorürs anzuwenden.

Das Quecksilber gehört zur Gruppe der Metalle, welche aus den sauren Lösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas vollständig gefällt werden, es unterscheidet sich aber von den anderen Metallen dieser Gruppe dadurch, dass seine Schwefelverbindung (das Sulfuret HgS) bei Digestion mit mässig concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt und aufgelöst wird. Behandelt man daher den in einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas entstandenen Niederschlag mit Salpetersäure, so bleibt schwarzes Schwefelquecksilber ungelöst, wenn Quecksilber in der Lösung vorhanden war.

Silber.

Zeichen: Ag (*Argentum*); Aequivalent: 108 oder 1350 (1350,32 Maumené, Berzelius' Jahresbericht Bd. 27, S. 19; Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 60, S. 172); Marignac fand es 1349 (Berzelius' Jahresbericht Bd. 24, S. 48; auch Bd. 23, S. 56). — Strecker berechnet 1348,7 (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 59, S. 265 u. f.)

Das Silber gehört zu den sehr verbreiteten Metallen und da es nicht selten gediegen vorkommt und leicht schmelzbar ist, so hat es schon in den ältesten Zeiten die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Vor der Entdeckung von Amerika konnten die Silberbergwerke Sachsens als die ergiebigsten betrachtet werden, aber jetzt geben die Silberbergwerke von Mexico und Peru eine grössere Ausbeute als alle Silberbergwerke Europa's und Asiens zusammengenommen. Nach v. Humboldt haben die

Minen Perus und Mexicos in den letzten drei Jahrhunderten 316 Millionen Pfunde reinen Silbers geliefert.

Das Silber kommt auf denselben Lagerstätten wie das Blei vor, und sehr gewöhnlich ist der Bleiglanz silberhaltig (S. 321). Das gediegene Silber findet sich krystallisirt, drahtförmig, haarförmig, baumförmig, derb, eingesprengt, auf Gängen im Urgebirge und in der Grauwacke des Uebergangsgebirges, in Sachsen (Freiberg), Norwegen (Kongsberg), Sibirien, Mexico und Peru. In Peru kommt es auch im Flötzgebirge auf Lagern von Brauneisenstein vor, in feinen Blättchen diesem eingemengt; im bituminösen Mergelschiefer, angeflogen auf Kupferglanz im Mannsfeldischen. Es ist daher, wenigstens theilweis, aus einer Auflösung, wie das Kupfer, niedergeschlagen worden (S. 236). Man hat in früheren Zeiten bisweilen Massen gediegenen Silbers von 50 bis 800 Pfund angetroffen.

Die wichtigsten Silbererze sind: das Schwefelsilber und die Verbindungen des Schwefelsilbers mit Schwefelantimon, in denen häufig das erstere theilweis durch Schwefelkupfer, das letztere häufig theilweis durch Schwefelarsen ersetzt ist. Nur die folgenden mögen angeführt werden:

Silberglanz, Glaserz: AgS (87 Proc. Silber). Die Krystalle desselben gehören, wie die des künstlich bereiteten Kupfersulfurets, Cu_2S, dem regulären Systeme an (S. 194).

Silberkupferglanz: Cu_2S, AgS. Derselbe ist isomorph mit dem natürlichen Kupfersulfuret, dem Kupferglanz (a. a. O.). Schwefelkupfer und Schwefelsilber sind daher isomorph und dimorph.

Rothgültigerz, dunkles: $3AgS, SbS_3$ (59 Proc. Silber); lichtes: $3AgS, AsS_3$ (65,4 Proc. Silber).

Sprödglaserz: $6AgS, SbS_3$.

Polybasit: $9\left\{\begin{matrix}AgS\\Cu_2S\end{matrix}\right., \left\{\begin{matrix}SbS_3\\AsS_3\end{matrix}\right.$.

Die Fahlerze: $4\left\{\begin{matrix}FeS\\ZnS\end{matrix}\right., \left\{\begin{matrix}SbS_3\\AsS_3\end{matrix}\right. + 2\left(4\left\{\begin{matrix}Cu_2S\\AgS\end{matrix}\right., \left\{\begin{matrix}SbS_3\\AsS_3\end{matrix}\right.\right)$. Nimmt man Cu_2S isomorph mit FeS, so wird die Formel: $4\left\{\begin{matrix}Cu_2S\\AgS\\FeS\\ZnS\end{matrix}\right., \left\{\begin{matrix}SbS_3\\AsS_3\end{matrix}\right.$.

Das Hornsilber ist: $AgCl$.

Die Silbererze sind so gut wie immer von Kupfererzen oder Bleierzen, oder von beiden begleitet, und silberhaltige Kupfererze, so wie silberhaltiger Bleiglanz, liefern bedeutende Mengen von Silber. Man hat daher zu unterscheiden, Erze, welche ausschliesslich oder doch vorzugsweise wegen ihres Silbergehalts verhüttet werden, und Erze, bei denen die Gewinnung des Silbers mit der des Kupfers und Bleis verbunden ist.

Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanze ist bei Blei ausführlich besprochen worden. Es fällt bei der Verhüttung eines

solchen Bleiglanzes silberhaltiges Werkblei, aus welchem man das Silber durch die Operation des Abtreibens erhält (S. 328). Bei dem Abtreiben können sehr reiche Silbererze z. B. Rothgültigerz, Glaserz und auch Stücke von gediegenem Silber zugesetzt werden, indem der Schwefel und das Antimon der ersteren, theils in den Abstrich gehen, theils im oxydirten Zustande sich verflüchtigen.

Aus den silberhaltigen Kupfererzen kann man das Silber, wie bei Kupfer angegeben worden ist, dadurch scheiden, dass man das fallende silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei zusammenschmilzt und das silberhaltige Blei dann abtreibt (S. 245). In neuerer Zeit ist indess dies Verfahren mehr und mehr durch ein anderes verdrängt worden, von welchem unten die Rede sein wird.

Wenn die Silbererze nur wenig Blei und wenig Kupfer enthalten, so können dieselben dem Amalgamationsprocesse unterworfen werden. Im Wesentlichen besteht dieser Process darin, dass man aus den Erzen, nach den erforderlichen Vorbereitungen, das Silber im metallischen Zustande durch Quecksilber auszieht. Man unterscheidet den Freiberger und den amerikanischen Amalgamationsprocess. Bei dem ersteren findet ein grösserer Aufwand an Brennmaterial Statt, aber der Verlust an Quecksilber ist bei demselben sehr gering; bei dem letzteren wird sehr wenig Brennmaterial verbraucht, aber der Verlust an Quecksilber ist beträchtlich.

Die Erze, welche man in Freiberg verarbeitet, enthalten: Schwefelsilber, Schwefelantimon, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelwismuth und die begleitende Bergart. Erze, welche mehr als 5 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer enthalten, werden von der Amalgamation ausgeschlossen, weil sich diese Metalle, wie das Silber, in dem Quecksilber auflösen, was die Trennung des Amalgams im hohen Grade erschwert, und weil das Kupfer verloren geht. Solche Erze werden verschmolzen, um silberhaltiges Blei und silberhaltiges Schwarzkupfer zu gewinnen.

Die für den Amalgamationsprocess tauglichen Erze, deren Silbergehalt von 2 bis 50 Loth im Centner variirt, mischt man in einem solchen Verhältnisse, dass sie den Durchschnittsgehalt, nämlich den Gehalt von 6 bis 7 Loth, zeigen. Hierauf röstet man sie, im gepulverten Zustande unter Zusatz von ohngefähr 10 Proc. Kochsalz, in einem Flammenofen, bei nach und nach gesteigerter Hitze. Es entweichen anfangs Wasser, Arsen und Antimon theilweise im oxydirten Zustande, dann schweflige Säure und noch später Salzsäure und Dämpfe von Eisenchlorid.

Die chemischen Veränderungen, welche durch das Rösten bewirkt werden, sind die folgenden. Aus dem Schwefelkupfer und Schwefeleisen entstehen schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd, diese oxydiren das Schwefelsilber zu schwefelsaurem Silberoxyd, indem sie selbst zu Oxydulsalzen werden, und das vorhandene Kochsalz zerlegt sich

mit dem schwefelsauren Silberoxyd zu Chlorsilber und schwefelsaurem Natron. Die Salzsäure wird durch Einwirkung der wasserhaltigen Flamme auf das Kochsalz und auf das auf gleiche Weise wie das Chlorsilber entstandene Eisenchlorid gebildet. Da das schwefelsaure Eisenoxyd in hoher Temperatur wasserfreie Schwefelsäure ausgiebt, welche aus dem Kochsalz Chlor frei macht, indem sie, unter Reduction zu schwefliger Säure, das Natrium desselben oxydirt, so kann sich auch durch Einwirkung des Chlors auf das Silber und Schwefelsilber Chlorsilber bilden. Der Hauptzweck der Röstung des Erzes, unter Zusatz von Kochsalz, ist die Verwandlung des Silbers in Chlorsilber.

Nach beendeter Gutröstung werden die gröberen Antheile des gerösteten Erzes durch Siebe entfernt und unter Zusatz von etwas Kochsalz nochmals geröstet, der feinere Antheil aber wird zwischen Mühlsteinen zu einem feinen Pulver gemahlen. Dieses Pulver schüttet man nun, nebst einer gewissen Menge Wasser, in Fässer, welche durch eine bewegende Kraft um ihre Axe gedreht werden können, setzt hierauf metallisches Eisen in Stücken hinzu und lässt die Fässer langsam zwei Stunden lang umgehen. Das Chlorsilber, Chlorkupfer und mehrere andere Chloride werden durch das Eisen zerlegt, es entsteht Eisenchlorür, und das Silber so wie die Metalle der übrigen entchlorten Chloride, z. B. Kupfer, Antimon, scheiden sich in höchst feiner Zertheilung aus. Das vorhandene Eisenchlorid wird gleichzeitig durch das Eisen in Eisenchlorür verwandelt.

Sobald diese Zersetzungen erfolgt sind, giebt man Quecksilber in die Fässer und lässt dieselben dann anhaltend, 14 bis 16 Stunden lang, rascher umgehen. Hierbei werden das Silber, Kupfer u. s. w. von dem Quecksilber aufgelöst; es entsteht ein dünnflüssiges Amalgam.

Wenn man das Quecksilber vor der vollständigen Umwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür (durch das metallische Eisen) zusetzte, so würde, durch Einwirkung des Eisenchlorids auf das Quecksilber, Quecksilberchlorür (Calomel) entstehen, was einen bedeutenden Verlust an Quecksilber zur Folge hätte, da aus dem Calomel das Quecksilber durch das Eisen nicht abgeschieden wird.

Um das Amalgam von dem übrigen Inhalte der Fässer zu trennen, füllt man dieselben mit Wasser und lässt sie hierauf nochmals, aber sehr langsam, sich um ihre Axe zu drehen. Die zerstreuten Partikelchen des Amalgams vereinigen sich zu einer grösseren Masse, welche man durch eine, im grossen Spunde der Fässer angebrachte, Oeffnung ausfliessen lässt.

Das erhaltene flüssige Amalgam giebt man auf Spitzbeutel von Zwillich, von denen Quecksilber mit einem geringen Silbergehalte abläuft, während ein mässig hartes Amalgam darin zurückbleibt, das ohngefähr 1 Thl. Silber auf 5 Thle. Quecksilber enthält. Aus dem Amalgam scheidet man das Quecksilber durch eine Art von Destillation *per descensum* oder durch Destillation aus horizontalen gusseisernen Röhren, an

denen vorn ein absteigendes, durch Wasser abgesperrtes Rohr befestigt ist.

Das zurückbleibende Silber enthält natürlich alle die Metalle, welche neben ihm von dem Quecksilber aufgelöst worden waren; es enthält in 16 Loth, in einer Mark, 10 bis höchstens $13^1/_2$ Loth reines Silber, es ist, wie man sagt, 10 bis $13^1/_2$löthig. Ein $12^1/_2$löthiges Silber, durch Destillation des Amalgams erhalten, bestand aus: 80,1000 Silber, 19,6705 Kupfer, 0,2139 Spiessglanz, 0,0156 Gold. Von der weiteren Reinigung dieses Silbers wird unten die Rede sein.

Wenn sich in den Fässern auch Blei im metallischen Zustande befand, so wird dies von dem Quecksilber ebenfalls aufgelöst; aber das bleihaltige Amalgam ist nicht sehr flüssig, vereinigt sich deshalb nicht leicht mit dem übrigen Amalgame, sondern bleibt an den Wänden der Fässer und in der Masse zerstreut zurück. Durch Auswaschen des Inhalts der Fässer in Bottichen, nach dem Ablassen des Silberamalgams, gewinnt man dies bleihaltige Amalgam, welches bei der Destillation eine Legirung von Blei, Kupfer und Silber zurücklässt, die nur 10 bis 30 Proc. Silber enthält.

Die Flüssigkeit aus den Waschbottichen enthält Glaubersalz, Kochsalz, Eisen- und Mangan-Salze. Man lässt sie sich klären und dampft sie ein, wonach unreines Glaubersalz (Quicksalz) in Krystallen anschiesst. Zu der Mutterlauge setzt man gebrannten und gelöschten Kalk, zapft die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Schlamme ab und trocknet letzteren. Die trockne Masse, welche neben Gyps: Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat, Kochsalz, kohlensauren Kalk, Thon und Sand enthält, wird als Düngesalz an Landwirthe verkauft.

In Amerika werden die zu amalgamirenden Erze trocken gepocht und hierauf mit Wasser, auf eigenthümlichen Mahlvorrichtungen (*Arrastres*) sehr fein gemahlen. Der, so viel als nöthig abgetrocknete Brei wird auf einen geflasterten Hof (*Patio*) gebracht und auf diesem, nach Zusatz von Kochsalz, durch Menschen oder Pferde getreten. Nachdem die Masse einige Tage ruhig gelegen, setzt man das Magistral, das ist, gerösteten Kupferkies oder kupferhaltigen Schwefelkies hinzu, in denen schwefelsaures Kupferoxyd als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist, und vermischt dasselbe ebenfalls innig durch Treten mit der Masse. Wenn dies geschehen, incorporirt man der Masse, durch Treten, von der ganzen erforderlichen Menge des Quecksilbers ein Drittheil, nach 10 bis 20 Tagen das zweite Drittheil und endlich, nach ohngefähr 8 Tagen das letzte Drittheil. Durch Abschlämmen befreit man dann das entstandene Amalgam von den übrigen specifisch leichteren Theilen der Masse, und unterwirft es dann der Destillation. Die ganze Operation nimmt 2 bis 3 Monate in Anspruch (über das amerikanische Amalgamationsverfahren siehe Rammelsberg, Lehrbuch der chemischen Metallurgie, Berlin, Liederitz 1850).

Boussingault giebt folgende Erklärung des bei dem amerikanikanischen Amalgamationsverfahren stattfindenden chemischen Processes. Durch Zusatz des Magistrals zu dem schon mit Kochsalzlösung gemengten Erze entstehen schwefelsaures Natron und Kupferchlorid. Letzteres hat aber nur eine ephemere Existenz, es verwandelt sich durch Einwirkung auf das Silber und Schwefelsilber sogleich in Kupferchlorür und in Schwefelkupfer mit Ueberschuss an Schwefel, während Chlorsilber gebildet wird. Das Kupferchlorür, für sich unlöslich in Wasser, wird von dem Kochsalz gelöst, und diese Auflösung vollendet die Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber, indem das Kupferchlorür in derselben mit dem Schwefelsilber: Schwefelkupfer und Chlorsilber giebt. Das entstandene Chlorsilber löst sich in der überschüssigen Kochsalzlösung und wird in dieser Lösung durch das Quecksilber zersetzt; es wird Silberamalgam abgeschieden und Quecksilberchlorür gebildet, dessen Gehalt an Quecksilber verloren geht. Auf 1 Thl. Silber verliert man deshalb bei dem amerikanischen Amalgamationsverfahren 1,3 Thle. Quecksilber, das ist ohngefähr zehnmal so viel, als bei dem Freiberger Amalgamationsprocesse (vergl. Karsten in Dingler's Polytechn. Journal Bd. 126, S. 355).

Der Amalgamationsprocess ist mit Vortheil auch zur Gewinnung des Silbers aus den beim Kupferhüttenprocesse fallenden Producten, dem Kupferstein und dem Schwarzkupfer angewandt worden, und hat an mehreren Orten den älteren Saigerprocess verdrängt. In neuerer Zeit ist indess an die Stelle des Amalgamationsprocesses für diesen Zweck ein anderer Process getreten, der sogenannte Extractionsprocess. Dieser Process, den wir Augustin verdanken, der ihn zuerst zur Entsilberung der bei dem Mannsfelder Kupferprocesse fallenden Steine benutzte, gründet sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in heisser Kochsalzlösung, und Abscheidung des Silbers aus dieser Lösung durch Kupfer.

Der gepochte und gemahlene Stein wird zuerst, bei nach und nach gesteigerter Hitze, mit grosser Vorsicht, erst für sich, dann unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Bei dem Rösten für sich (Vorrösten und Todtrösten) verwandeln sich die Schwefelmetalle des Steines zum grössten Theil in Metalloxyde und schwefelsaure Metalloxyde unter Entwickelung von schwefliger Säure, wobei zu bemerken, dass das Schwefelsilber, welches, für sich allein geröstet, zu Silber reducirt wird, bei Gegenwart von Schwefeleisen und Schwefelkupfer schwefelsaures Silberoxyd giebt, indem namentlich das entstehende schwefelsaure Kupferoxyd diese Umwandlung, auf Kosten des Sauerstoffs seiner Schwefelsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure, veranlasst. Bei dem Rösten nach Zusatz von Kochsalz (Gutrösten oder Gahrrösten) treten Chlor und Chlorwasserstoffsäure auf, entstehend durch Einwirkung der, aus dem schwefelsauren Eisenoxyde und Kupferoxyde im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande, ausgetriebenen Schwefelsäure auf das Kochsalz und verwandeln das schwefelsaure Silberoxyd, so wie das etwa regulinisch vorhan-

dene Silber in Chlorsilber. Natürlich bilden sich zugleich auch andere Chlormetalle, welche ebenfalls im Stande sind chlorirend zu wirken und von denen die flüchtigeren weggehen.

Das Röstproduct wird nun in Filtrirbottichen mit heisser Kochsalzlösung ausgelaugt und die so resultirende chlorsilberhaltige Lauge durch Filtrirfässer gegeben, auf deren Siebboden sich eine Lage, aus Kupfervitriol durch Eisen gefälltes metallisches Kupfer befindet, durch welches das Silber metallisch gefällt wird. Von Zeit zu Zeit entfernt man die auf dem Kupfer liegende schwammige Silberschicht, wäscht das Silber aus u. s. w.

Eine Abänderung des Extractionsverfahrens ist von Ziervogel empfohlen worden. Nach diesem ist nämlich das Rösten unter Zusatz von Kochsalz, das heisst die Verwandlung des schwefelsauren Silberoxyds in Chlorsilber überflüssig; man kann den für sich gerösteten Stein ohne Weiteres mit Wasser auslaugen und so eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, aus der sich das Silber durch Kupfer fällen lässt. Es ist richtig, dass das schwefelsaure Silberoxyd beim Rösten der zersetzenden Wirkung des Feuers am längsten widersteht, dass schwefelsaures Eisenoxyd und Kupferoxyd vor ihm zersetzt werden, wenn aber doch ein Theil desselben reducirt werden sollte, so wird das Silber dieses Theils nicht ausgebracht werden, während nach dem Augustin'schen Verfahren selbst das reducirte Silber beim Gahrrösten mit Kochsalz in Chlorsilber verwandelt, also löslich gemacht wird.

Das Extractionsverfahren kann ausser für Kupferstein auch auf andere Hüttenproducte angewandt werden, und es lassen sich natürlich auch die Silbererze nach demselben verarbeiten, aber für die letzteren bietet es nicht bedeutende Vortheile vor der Amalgamation dar. (Vergl. das interessante Schriftchen: Die Augustin'sche Silberextraction von August Grützner, Braunschweig, Vieweg 1851, welches den Gegenstand höchst rationell und erschöpfend behandelt, und Plattner, über die Gewinnung des Silbers nach der Augustin'schen Methode. Pharm. Centralbl. 1854, S. 888).

Da das Silber sowohl zu den Münzen als auch zu den Silbergeschirren, um demselben eine grössere Härte zu ertheilen, mit Kupfer legirt wird, so liefern die Hüttenwerke vollkommen kupferfreies Silber nicht ab. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Silber enthält aber ausser Kupfer meist noch geringe Mengen einiger anderer Metalle, wie Blei, Wismuth, Antimon, von diesen muss das Silber gereinigt werden. Es geschieht dies durch die Operation des Feinbrennens oder Raffinirens.

Die Operation wird auf verschiedene Weise ausgeführt. Man schmilzt entweder das rohe Silber in grossen Tiegeln aus Graphit oder Gusseisen ein, schöpft die obenauf kommenden Unreinigkeiten (Oxyde der unedeln Metalle) mit einem durchlöcherten Löffel ab, streut Kohlenpulver auf die Oberfläche, rührt tüchtig um, schöpft wieder ab und wiederholt diese

Procedur, bis eine genommene Probe den gehörigen Grad der Reinheit zeigt, z. B. mit Salpetersäure eine klare Lösung giebt. Dann giesst man das Silber in dünne mit Pech ausgestrichene, halbkuglige Formen und reinigt es nach dem Erkalten durch Abbürsten mit Metallbürsten.

Oder man schmilzt das Rohsilber auf einer Kapelle (Heerde, Test), welche aus einer mit Mergel ausgeschlagenen gusseisernen Schale besteht, vor dem Gebläse ein, wiederholt also gleichsam die Operation des Abtreibens. Ist das Silber zu kupferhaltig, oder soll es von Kupfer möglichst befreit werden, so setzt man Blei zu, um durch das schmelzende Bleioxyd das Kupferoxyd aufzulösen und in den Test zu führen. Die Menge des Bleis ist natürlich nach der Menge des Kupfers verschieden, sie beträgt bei 12löthigem Silber (25 Proc. Kupfer) 12 Thle. Blei auf 1 Thl. Silber. Man erhält so Feinsilber von 15 Loth 15 Grän Feingehalt (16 Loth = 1 Mark; 18 Grän = 1 Loth), also von fast 99 Proc. Feingehalt.

Reines Silber wird am zweckmässigsten aus Chlorsilber bereitet, weil sich diese Verbindung des Silbers mit der grössten Leichtigkeit frei von anderen Metallverbindungen erhalten lässt. Man löst das Silber des Handels, z. B. Münzen, in Salpetersäure, fällt aus der Auflösung durch Kochsalz Chlorsilber, wächst dasselbe aus, übergiesst es mit Wasser, welches man durch Salzsäure schwach angesäuert hat, und legt in dasselbe Stücke von möglichst reinem Eisen, z. B. Streifen von Eisenblech oder eiserne Nägel, so dass dieselben von der Flüssigkeit völlig bedeckt sind. Es entsteht Eisenchlorür, welches von der Flüssigkeit gelöst wird, und das Silber bleibt fein zertheilt schwammig zurück. Anstatt des Eisens kann auch Zink genommen werden.

Noch zweckmässiger ist es, nach Mohr's Vorschlag, die Reduction ohne unmittelbare Berührung des Zinks oder Eisens mit dem Chlorsilber — welche immer zur Folge hat, dass sich die Verunreinigungen der beiden Metalle dem Silber beimengen — durch eine einfache galvanische Kette zu bewerkstelligen. Eine passende Vorrichtung hierzu kann von jedem Sachverständigen leicht construirt werden. Man überbindet z. B. einen Lampencylinder mit Thierblase, bringt in denselben das Chlorsilber, versenkt ihn bis zur Hälfte seiner Höhe, ohne dass er aufsitzt, in ein anderes Gefäss, welches sehr verdünnte Schwefelsäure enthält, füllt ihn mit der Säure, so dass diese innen und aussen gleich hoch steht und lässt nun in das Chlorsilber das Ende eines Silberdrahts tauchen, der an dem anderen Ende mit einer Zinkstange verbunden ist, welche in die äussere Flüssigkeit taucht. Vom Silberdraht ab schreitet die Reduction nach und nach durch das ganze Chlorsilber fort (vergl. Mohr's Commentar).

Brunner bringt das ausgewaschene Chlorsilber in eine Schale von Silber, Platin oder Kupfer, welche auf der äusseren Fläche dergestalt mit Wachs überzogen ist, dass nur in der Mitte des Bodens, je nach der Grösse der Schale eine runde Fläche von 1 bis 2 Zoll Durchmesser von

Wachs frei bleibt. Auf den Boden einer grösseren irdenen Schale legt man dann eine Scheibe von amalgamirtem Zink, stellt auf diese die Schale mit dem Chlorsilber, und giesst mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser in die äussere und innere Schale, so dass letztere ganz in die Flüssigkeit versenkt ist. Die Zersetzung beginnt sogleich und schreitet von dem Rande nach der Mitte zu fort. In 24 bis 48 Stunden ist sie beendet (Pogg. Annal. Bd. 85, S. 462).

Nach Gay-Lussac schmilzt man das getrocknete Chlorsilber mit gebranntem Kalke, wodurch Chlorcalcium entsteht und das Silber, unter Entweichen von Sauerstoffgas, abgeschieden wird. In der Münze von Paris wird auf 5 Thle. Chlorsilber 1 Thl. frisch gebrannter Kalk genommen. Der ausgeschiedene Regulus wird durch Abschlämmen und Abwaschen rein erhalten. — Auch kohlensaure Alkalien können zur Zersetzung des Chlorsilbers benutzt werden. Man trägt, nach Bucholz, in schmelzendes kohlensaures Kali (gereinigte Pottasche) das gleiche Gewicht scharf getrocknetes Chlorsilber ein und erhitzt bis zum Schmelzen des ausgeschiedenen Silbers. Durch das Aufschäumen, in Folge des Entweichens von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas, kann leicht Verlust herbeigeführt werden. Wasser löst aus der geschmolzenen Masse Chlorkalium und kohlensaures Kali. — Nach Mohr wird 1 Thl. Chlorsilber mit $^1/_3$ Thl. trocknem wasserfreien kohlensauren Natron gemengt, das Gemenge in eine Arzneiflasche gegeben, diese in einen Tiegel, in Sand gestellt und bis zum Glühen erhitzt. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleibt Silber im zertheilten Zustande zurück. — Auch organische Substanzen, welche reich sind an Wasserstoff, z. B. Harze, reduciren das Silber aus dem Chlorsilber, indem der Wasserstoff derselben mit dem Chlor des Chlorsilbers Salzsäure bildet. So kann man, nach Mohr, 3 Thle. Chlorsilber und 1 Thl. Colophonium mengen, das Gemenge erhitzen, so lange noch brennbare Gase entweichen, dann etwas Borax zusetzen und stärkere Hitze geben, um das Silber zusammenzuschmelzen.

Böttger empfiehlt, das feuchte Chlorsilber mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Krümelzucker (z. B. Honig) zu kochen, wodurch vollständige Reduction herbeigeführt wird (Dingler's Polyt. Journal, Bd. 136, S. 158).

Reines Silber ist das weisseste Metall und ist der höchsten Politur fähig. Wird es granulirt, indem man es im geschmolzenen Zustande aus einer Höhe von einigen Fuss in Wasser giesst, so ist seine Oberfläche rauh, aber sein Ansehen ist dann ausgezeichnet schön. Es krystallisirt in Würfeln und regelmässigen Octaëdern, sowohl wenn es geschmolzen erstarrt oder wenn es aus einer Auflösung gefällt wird. (Bisweilen wird es durch den galvanischen Strom oder durch Zink im schwarzen Zustande gefällt, siehe darüber Poggendorff, Pharm. Centralbl. 1849, S. 39.) Es ist im hohen Grade dehnbar und hämmerbar (Blattsilber, *Argentum foliatum*) und steht in dieser Beziehung nur dem Golde nach.

Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer, ein Zusatz einer kleinen Menge Kupfer erhöht seine Härte.

Im polirten, glänzenden Zustande reflectirt es Licht und Wärme mehr als irgend ein anderes Metall, so dass sein Ausstrahlungsvermögen für Wärme sehr gering ist. Ein Silbergefäss erhält deshalb eine Flüssigkeit, die sich in ihm befindet, länger warm als ein Gefäss aus einem anderen Metalle.

Das specif. Gewicht des geschmolzenen Silbers ist 10,505; des gepressten 10,5665 (G. Rose), nach Karmarsch 10,482.

Bei ohngefähr 1000° C. schmilzt das Silber. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es Sauerstoff aus der Luft; beim Erstarren entweicht derselbe und giebt dadurch Veranlassung zur Entstehung einer Art von Vegetation auf seiner Oberfläche, oder verursacht selbst, dass Theilchen des Silbers fortgeschleudert werden, eine Erscheinung, die bei dem Abtreiben das Spratzen des Silbers genannt wird. Wirft man auf die Oberfläche von Silber, welches in einem Tiegel schmilzt, etwas Salpeter, und hält man es dann noch eine halbe Stunde lang im flüssigen Zustande, so findet, nach Gay-Lussac, eine sehr beträchtliche Absorption von Sauerstoff Statt. Wird nämlich hierauf der Tiegel aus dem Feuer entfernt und schnell unter eine mit Wasser gefüllte Glasglocke gebracht, was ohne Gefahr geschehen kann, so entwickelt das Silber sein zwanzigfaches Volumen Sauerstoffgas. Nur dem reinen Silber kommt diese Eigenschaft zu, Silber, welches 1 bis 2 Procent Kupfer enthält, zeigt sie nicht. Auch goldhaltiges Silber absorbirt nicht Sauerstoff; giebt man nämlich zu geschmolzenem sauerstoffhaltigen Silber Gold in hinreichender Menge, so entweicht Sauerstoffgas unter starkem Aufschäumen und das Volumen der Metalle vergrössert sich um das Zweifache bis Dreifache (Levol, Journ. für prakt. Chem. Bd. 57, S. 192).

Da das Silberoxyd bei Rothglühhitze zersetzt wird, so kann die Absorption von Sauerstoff durch das schmelzende Metall nicht von einer Oxydation desselben herrühren. Wird das schmelzende Silber mit Kohlenstaub bedeckt, so giebt es den Sauerstoff an die Kohle ab und es findet deshalb das Spratzen nicht Statt, ebenso zeigt sich das Spratzen nicht, wenn das Silber unter einer Kochsalzdecke, also unter einer sauerstofffreien Decke geschmolzen wird, oder wenn man es unter Zusatz von chlorsaurem Kali schmilzt, weil dies den Sauerstoff vor dem Schmelzen des Silbers entlässt. Bei dem Schmelzen unter Kochsalz löst sich übrigens eine bemerkenswerthe Menge von Silber als Chlorsilber in dem schmelzenden Salze auf, es muss also Natrium entweichen (H. Rose, Pogg. Annal. Bd. 68, S. 274; Journ. für prakt. Chem. Bd. 38, S. 423).

Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei dem Erhitzen verbindet sich das Silber mit dem Sauerstoff der Luft, aber beim Schmelzen vor dem Sauerstoffgebläse auf Kohle verbrennt es zu Oxyd und ebenfalls, wenn man durch einen dünnen Draht oder ein dünnes Blech des-

selben eine starke Batterie Leidner Flaschen oder eine starke Volta'sche Batterie entladet.

Das Anlaufen des polirten Silbers wird durch Schwefelwasserstoff bewirkt, welches dunkles Schwefelsilber bildet. Durch Abreiben der dünnen Schicht Schwefelsilber mit Handschuhleder, auch wohl unter Anwendung von geschlämmter Kreide oder eines anderen zarten Putzpulvers (Wiener Kalk), erhält es den Glanz wieder. Das beste Mittel, es vor dem Anlaufen zu schützen, ist die Einhüllung in Wachspapier, weil dies für Gase ganz undurchdringlich ist.

Das Silber löst sich in keinem Säurehydrate durch Substitution für den Wasserstoff auf, es wird im Gegentheil aus der Auflösung seiner Salze durch Wasserstoff deplacirt und metallisch gefällt. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Silber, indem sie zu schwefliger Säure desoxydirt wird. Salpetersäure löst das Silber bei gelinder Erwärmung leicht auf, bei höherer Temperatur mit grosser Heftigkeit, es entsteht salpetersaures Silberoxyd und Stickstoffoxydgas entweicht. Da das salpetersaure Silberoxyd von concentrirter Salpetersäure nicht aufgelöst wird, so muss zur Darstellung dieser Auflösung nur mässig concentrirte Säure angewandt werden.

Quecksilber und alle leichter oxydirbaren Metalle schlagen das Silber aus seiner Auflösung nieder, und ebenso fällt schwefelsaures Eisenoxydul, oder noch weit leichter essigsaures Eisenoxydul (das Schwefelsäure-Salz mit essigsaurem Kali gemischt) dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur, indem Eisenoxydsalz entsteht. Kocht man aber die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit dem gefällten Silber, so löst sich das letztere wieder auf, indem Silberoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul wieder gebildet werden.

Erhitzt oder schmilzt man das Silber mit Glas oder mit anderen kieselsäurehaltigen Verbindungen, so wird es, in Folge des bedeutenden Vereinigungsstrebens der Kieselsäure zu Silberoxyd, oxydirt und färbt dadurch das Glas gelb.

Verbindungen des Silbers.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Das Silber bildet mit Sauerstoff drei Oxyde: das Oxydul: Ag_2O, das Oxyd: AgO, das Superoxyd: AgO_2.

Silberoxydul: Ag_2O. — Die Existenz dieses Oxyds ist von Wöhler unzweifelhaft dargethan worden. Reines Silberoxyd verliert durch Erhitzen unter trocknem Wasserstoffgas bei 100° C. allen Sauerstoff, aber das Silberoxyd im citronsauren Silberoxyde und in einigen anderen ähnlichen Salzen giebt unter denselben Umständen nur die Hälfte seines Sauerstoffs ab, indem Silberoxydul, verbunden mit der Hälfte der Säure, zurückbleibt. Die andere Hälfte der Säure ist im freien Zustande beigemengt. Behandelt man den Rückstand mit Wasser,

so löst dies zuerst die freie Citronsäure, dann aber löst sich auch, jedoch schwierig, das citronsaure Silberoxydul auf. Die Lösung hat die Farbe des Portweins und das Oxydul zerfällt in derselben, bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, beim Erwärmen sehr schnell, in Oxyd und metallisches Silber. Kalilauge fällt das Oxydul als braunen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Einmal abgeschieden kann es sich nicht direct mit Säuren wieder verbinden, sondern zerfällt es bei Behandlung damit, in Oxyd und Silber.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul vermischt, so entsteht allmälig eine dunkel purpurfarbene Flüssigkeit, aus welcher Schwefelsäure einen dunkelbraunen Niederschlag fällt, welcher von Frick Silberpurpur genannt worden ist. Es ist wahrscheinlich, dass die dunkle Farbe der Flüssigkeit von Silberoxydulsalz herrührt.

Silberoxyd. Formel: AgO. Aequivalent: 116 oder 1450. — In 100: Silber 93,1, Sauerstoff 6,9.

Wird einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Alkalilauge, Barytwasser oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, so scheidet sich das Silberoxyd als graubrauner Niederschlag aus, der beim Trocknen dunkel wird und wasserfrei ist.

Auch das Chlorsilber wird durch Alkali auf gleiche Weise zersetzt, und da man aus unreiner Silberlösung leicht reines Chlorsilber erhalten kann, so ist bisweilen die Benutzung desselben zur Darstellung des Oxyds, z. B. für die Bereitung von Salpetersäure-Salz, zu empfehlen. Man verfährt, nach Gregory und Mohr, auf folgende Weise. Das gefällte Chlorsilber wird kalt ausgewaschen, mit wenig Wasser aufgeschlämmt und diese Flüssigkeit in bereits kochende Alkalilauge mit der Vorsicht eingegossen, dass die Lauge nicht aus dem Kochen kommt. Das dunkle schwere Oxyd wird dann ausgewaschen. Vermischt man die Lauge kalt mit dem Chlorsilber und bringt man sie dann zum Sieden, so backt das Chlorsilber zusammen und entzieht sich der Einwirkung des Alkalis.

Das Silberoxyd zerfällt in mässig hoher Temperatur in Sauerstoff und Silber, und auch Licht scheint Desoxydation zu bewirken. Das specif. Gewicht ist 7,14 (Herapath). Es ist eine starke Base, löst sich, wie das Bleioxyd, in völlig reinem Wasser etwas auf und bildet mit Säuren Salze, von denen mehrere mit den analogen Natronsalzen isomorph sind.

Schwefelsaures und salpetersaures Silberoxyd werden durch Behandeln des Metalls mit den Säuren erhalten; die übrigen auflöslichen Salze des Silberoxyds können durch Auflösen des Oxyds in der Säure dargestellt werden, die unlöslichen Salze durch wechselseitige Zersetzung. In höherer Temperatur, so vor dem Löthrohre, erleiden die Salze Zersetzung, indem das Silber aus denselben abgeschieden wird. Die lös-

lichen Salze besitzen einen herben metallischen Geschmack und wirken ätzend giftig.

Die Lösungen verhalten sich gegen Reagentien auf folgende Weise: Kalilauge und Natronlauge fällen daraus einen graubraunen Niederschlag (Oxyd).

Ammoniakflüssigkeit erzeugt in den Lösungen, wenn sie neutral sind, einen braunen Niederschlag, der durch einen Ueberschuss sehr leicht aufgelöst wird. Enthalten die Lösungen freie Säure, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag.

Kohlensaures Kali und Natron fällen weisses kohlensaures Silberoxyd.

Kohlensaures Ammon fällt dasselbe Salz, löst es aber, im Uebermaasse zugesetzt, wieder auf.

Das gewöhnliche, dreibasische, phosphorsaure Natron bringt einen gelben Niederschlag von dreibasischem phosphorsauren Silberoxyd hervor; das geglühte, zweibasische, phosphorsaure Natron einen weissen Niederschlag von zweibasischem Salze, Paraphosphorsäure-Salze.

Oxalsäure fällt weisses oxalsaures Silberoxyd.

Gelbes Blutlaugensalz schlägt weisses Silber-Eisencyanür, rothes Blutlaugensalz, rothbraunes Silber-Eisencyanid nieder.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze Niederschläge von Schwefelsilber.

Salzsäure und Chloride fällen weisses käsiges Chlorsilber, welches am Lichte eine violette Färbung erhält und von Ammoniakflüssigkeit leicht gelöst wird. Höchst verdünnte Auflösungen werden nur opalisirend.

Jodkalium schlägt gelblichweisses Jodsilber nieder, das sich in Ammoniakflüssigkeit nicht auflöst und am Lichte weniger schnell färbt.

Chromsaures Kali erzeugt einen braunrothen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet das Silber als weisses Pulver allmälig; essigsaures Eisenoxydul, oder das erstere Salz nach Zusatz von essigsaurem Kali, bewirkt die Abscheidung sogleich.

Galläpfelaufguss fällt nach einiger Zeit das Silber als schwarzes Pulver.

Zink und Kupfer, und die leicht oxydirbaren Metalle überhaupt, fällen, wie schon oben gesagt, ebenfalls das Silber.

Berthollet's Knallsilber. Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver, das von Berthollet entdeckte und nach ihm benannte Knallsilber. Man erhält dasselbe auch durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kalilauge. Die ammoniakalische Lösung von der Bereitung giebt es, beim Verdunsten, in schwarzen Krystallen.

Das Knallsilber ist wegen der furchtbaren Heftigkeit, mit welcher es beim leisesten Druck explodirt, ein im höchsten Grade gefährlicher Körper. Es explodirt selbst im feuchten Zustande beim Druck mit einem harten Körper mit der äussersten Heftigkeit, und im trocknen Zustande reicht oft die Berührung mit einer Feder hin, um es zum Explodiren zu bringen.

Ueber die Constitution sind die Ansichten getheilt. Man hält es für Silberoxyd-Ammoniak: AgO, H_3N, oder für Silberamidür: AgH_2N (AgO und H_3N geben AgH_2N und HO), oder für Stickstoffsilber: Ag_3N ($3AgO$ und H_3N geben Ag_3N und $3HO$).

Silbersuperoxyd. — Ritter beobachtete zuerst, dass eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd am positiven Pole einer galvanischen Batterie schwarze metallglänzende Krystalle von Silbersuperoxyd giebt, während sich gleichzeitig am negativen Pole Krystalle von Silber ablagern. Als Poldrähte wendet man starke Platindrähte an, und um die Berührung des entstandenen Superoxyds mit dem abgelagerten Silber zu verhüten, wodurch das Superoxyd wieder zersetzt werden würde, versenkt man in die Schale, worin sich die Silberlösung befindet, eine kleinere Schale und lässt man den negativen Draht in diese tauchen. Die Bildung des Superoxyds erfolgt sehr rasch, und die Krystalle, welche Octaëder sind, können die Grösse einer Erbse erreichen. Häufig reihen sich die Octaëder aneinander, so dass die Krystallisation lange Prismen darstellt. Wallquist untersuchte die Krystalle und fand, dass sie beim Erhitzen 12,77 Proc. Sauerstoff ausgeben, also der Formel: AgO_2 entsprechen (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 31. S. 179). Fischer fand Salpetersäure darin (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 33. S. 237), was Gmelin und zuletzt Mahla bestätigt haben (Pharm. Centralblatt 1852. S. 385. Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 82. S. 289).

Die Krystalle haben ein specif. Gewicht von 5,474. Sie entwickeln bei 110° C. plötzlich unter einer Art schwacher Verpuffung Sauerstoffgas. Der Rückstand ist ein Gemenge von Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd, das bei stärkerem Erhitzen, unter Ausgabe rother Dämpfe, metallisches Silber hinterlässt.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln die Krystalle Sauerstoff, mit Salzsäure Chlor, von Ammoniakflüssigkeit werden sie unter äusserst lebhafter Entwickelung von Stickstoffgas gelöst. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung, beim gelinden Erhitzen reducirt es plötzlich unter schwacher Explosion. In Wasserstoffsuperoxyd verwandeln sich die Krystalle unter schäumender Entwickelung von Sauerstoffgas in metallisches Silber.

Die Menge der Salpetersäure, welche Mahla in den sorgfältig ausgewaschenen Krystallen fand, entspricht der Formel: $5AgO_2 + AgO, NO_5$, es ist daher wahrscheinlich, dass das Salpetersäure-Salz, so wie die geringe Menge Wasser, welche gefunden wurde, nur mechanisch in den Krystallen eingeschlossen sind.

Wird Silberpulver der Einwirkung von ozonhaltiger Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich, nach Schönbein, vollständig in grauschwarzes Superoxyd, der Formel: $Ag O_2$ entsprechend. Es entlässt beim Erhitzen reines Sauerstoffgas, ohne eine Spur salpetriger Dämpfe und ohne Verpuffung (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 41. S. 321).

Verbindungen mit Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff.

Schwefelsilber, Silbersulfuret: AgS. Aequivalent: 124 oder 1550. — In 100: Silber 87,09, Schwefel 12,91.

Schwefel und Silber lassen sich durch Schmelzen zu Sulfuret verbinden; der etwa vorhandene Ueberschuss von Schwefel entweicht. Das Sulfuret schmilzt in hoher Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, bleigrauen, metallglänzenden Masse, welche hämmerbar und so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Mit Silber lässt es sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Im erwärmten Zustande leitet es die Elektricität wie ein Metall.

Das Schwefelsilber findet sich in der Natur, bisweilen krystallisirt in Octaëdern mit dessen secundären Flächen, und ist isomorph mit dem Schwefelkupfer: Cu_2S. Beide Sulfurete vertreten einander in sehr wechselnden Verhältnissen in einigen Doppelsulfureten oder Sulfosalzen, z. B. im Polybasit und in den Fahlerzen (siehe oben S. 714).

Der schwarze Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in den Auflösungen der Silberoxydsalze hervorbringt, ist ebenfalls Silbersulfuret.

Durch Rösten wird das Sulfuret schwierig zerlegt, leicht aber durch Schmelzen mit Eisen oder Blei, welche das Silber abscheiden.

Das Anlaufen der blanken Silberwaaren beruht auf der Bildung von Silbersulfuret an der Oberfläche; als das beste Mittel, sie dagegen zu schützen, habe ich das Wachspapier erkannt, welches die schwefelwasserstoffhaltige Atmosphäre ganz abhält, es wirkt weit besser, als mit Bleisalz getränktes oder mit Bleiweiss bestrichenes Papier (siehe oben Seite 723).

Das Silbersulfuret ist in dem Niello enthalten, das man durch Schmelzen von 2 Thln. Silber, 1 Thl. Kupfer, $^1/_2$ Thl. Blei mit Schwefel oder, nach Cellini, dadurch bereitet, dass man 1 Thl. Silber, 2 Thle. Kupfer, 3 Thle. Blei schmilzt und die geschmolzenen Metalle in einen Tiegel giesst, in welchem sich Schwefel befindet. Die niellirten Arbeiten sind Silberwaaren, welche schwarze Zeichnungen auf weissem Grunde zeigen. Man gravirt oder presst die Zeichnungen in das Silber, füllt die Vertiefungen mit dem Niello aus, schmilzt es auf, schleift und polirt (Tuladosen).

Das Niello ist seit den ältesten Zeiten bekannt und im Verlaufe der Zeit immer ärmer an Silber dargestellt worden, wie es die folgenden Angaben zeigen:

	Silber.	Kupfer.	Blei.
Plinius	75	25	—
Theophylus Presbyter .	66,7	22,2	11,1
Cellini Blaise de Vigenére Perez de Vargas	16,7	33,3	50
Georgi	7,7	38,5	53,8
Repertory of Patent Inventions, 1827 . .	5,9	35,3	58,8.

In Russland (Wologda, Hstjug) werden 1 Silber, 5 Kupfer, 7 Blei, 24 Schwefel, 4 Salmiak genommen. Man rührt den gepulverten Schwefel mit Wasser an und füttert mit der Masse den Tiegel aus. Die geschmolzenen Metalle werden eingegossen, dann erhitzt man bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels. Das Schmelzproduct, grob gepulvert, wird mit Salmiakwasser angerührt und eingerieben, dann schmilzt man unter der Muffel ein und polirt (Georgi, Dingl. Polyt. Journal. Bd. 114).

Phosphorsilber. Wirft man Phosphor auf schmelzendes Silber, so entsteht eine Verbindung der beiden Elemente, und zwar wird beim Schmelzen mehr Phosphor aufgenommen, als beim Erstarren zurückgehalten wird. Auch durch Schmelzen von Silber mit Phosphorglas (saurem phosphorsauren Kalk) und Kohle oder durch Schmelzen von phosphorsaurem Silberoxyd mit Kohle resultirt phosphorhaltiges Silber. Dasselbe ist körnig krystallinisch, weich, nicht dehnbar. Beim Erhitzen unter Luftzutritt entlässt es den Phosphor.

Wird Silberpulver vorsichtig in Phosphordampf erhitzt, so bildet sich ein schwärzlich graues Phosphorsilber: Ag_2P_3, von 4,63 specif. Gewicht (Schrötter).

Kohlensilber. Viele Silbersalze mit organischen Säuren hinterlassen beim Glühen einen silberglänzenden Regulus, der reines Silber zu sein scheint, aber beim Behandeln mit Salpetersäure einen schwarzen Rückstand von Kohle lässt, der also kohlenhaltiges Silber ist. Von cuminsaurem Silberoxyd erhielten Gerhardt und Cahours einen gelben Rückstand, der Formel: AgC entsprechend. Beim Erhitzen des äpfelsauren Silberoxyds erhielt Regnault einen grauen Rückstand, nach der Formel: AgC_2 zusammengesetzt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 19. S. 153).

Verbindungen mit den Halogenen.

Silberchlorür: Ag_2Cl. Behandelt man citronsaures Silberoxydul mit Salzsäure, so bildet sich eine braune käsige Masse von Silberchlorür. Die Schwärzung, welche das Silberchlorid, das gewöhnliche Chlorsilber, durch Einwirkung von Licht erleidet, rührt von der Bildung von Chlorür her, und eben so die Schwärzung des Silbers, namentlich der Silberblättchen, durch eine Auflösung von Kupferchlorid.

Silberchlorid, Chlorsilber: AgCl. — Aequivalent 143,5 oder 1793,2. — In 100: Silber 75,27, Chlor 24,73.

Das Chlorsilber findet sich in der Natur, namentlich in Mexico (Hornsilber). — Aus den Auflösungen der Silbersalze, mit Ausnahme des unterschwefligsauren Silberoxyds, fällen Salzsäure und lösliche Chloride einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber.

Das Chlorsilber ist so gut wie ganz unlöslich in Wasser, weshalb Silbersalze und Chloride die empfindlichsten Reagentien für einander abgeben; bei sehr geringen Mengen opalisirt die gemischte Flüssigkeit. Auch die Flüssigkeit über dem, in concentrirten Lösungen entstehenden Niederschlage opalisirt und klärt sich langsam erst nach längerem ruhigen Stehenbleiben, schnell, wenn man sie tüchtig mit dem Niederschlage durchschüttelt oder durchrührt, indem dann die feineren in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen von den gröberen niedergerissen werden. Das gefällte Chlorsilber trocknet beim Ausschluss von Licht zu schweren weissen Klumpen zusammen.

Das Chlorsilber schmilzt bei ungefähr 260° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt, die so weich ist, dass sie sich schneiden lässt. Daher der Name Hornsilber, welcher ihr von den älteren Chemikern gegeben worden. Das specif. Gewicht ist 5,45.

Sauerstoffsäuren, selbst concentrirte Schwefelsäure, wirken wenig oder nicht auf das Chlorsilber; concentrirte Salzsäure löst es, nach Pierre zu $^1/_2$ Proc., beim Verdampfen schiesst es aus der Lösung in Octaëdern an.

Ein äusserst kräftiges Lösungsmittel für das Chlorsilber ist Ammoniakflüssigkeit; auch diese Lösung liefert es beim Verdampfen in Octaëdern krystallisirt.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst das Chlorsilber ebenfalls reichlich, indem Chloralkalimetall und ein lösliches Doppelsalz von unterschwefligsaurem Alkali und Silberoxyd entstehen.

Von einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird es gleichfalls in beträchtlichen Mengen aufgenommen, ein Zusatz von essigsaurem Alkali scheidet es aus der Lösung ab (siehe Probiren des Silbers).

Auch concentrirte kochende Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen das Chlorsilber; beim Erkalten der Lösungen werden krystallisirte Doppelchloride erhalten. Cyankalium giebt damit ein leicht lösliches Doppelsalz.

Mit Wasser, oder besser mit angesäuertem Wasser übergossen, wird das Chlorsilber leicht durch Zink oder Eisen zerlegt, es entstehen Chlorüre dieser Metalle und das Silber wird reducirt (Seite 720). Das bei Analysen in einem Porzellantiegel geschmolzene Chlorsilber lässt sich auf diese Weise am bequemsten aus demselben entfernen. — Unter Wasserstoffgas erhitzt, wird daraus ebenfalls leicht das Metall reducirt. — Auch beim Glühen mit organischen, namentlich wasserstoffreichen Sub-

stanzen liefert es Metall, so wie beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, indem Salzsäure entweicht.

Die Wirkung der Alkalien und alkalischen Erden auf das Chlorsilber ist schon oben besprochen worden; Kalilauge giebt damit Silberoxyd, kohlensaures Alkali oder Kalk reduciren, beim Schmelzen damit, metallisches Silber.

Am Lichte wird das Chlorsilber zuerst violett, dann schwarz gefärbt, in Folge der Bildung von Chlorür. Papier, welches man mit Chlorsilber dadurch imprägnirt hat, dass man es zuerst in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gelegt und dann in eine Auflösung von Kochsalz getaucht hat, ist höchst empfindlich gegen Licht und kann zur Fixirung von Bildern in der *Camera obscura* angewandt werden. Man erhält hier zunächst ein sogenanntes negatives Bild, das heisst, ein Bild, wo die Lichter dunkel, die Schatten hell erscheinen. Ebenso bekommt man ein negatives Bild, wenn man Kupferstiche, Gewebe, Pflanzenskelette u. s. w. auf das von Chlorsilber durchdrungene Papier legt und sie dann der Einwirkung von Licht aussetzt. Durch eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron lässt sich das unveränderte Chlorsilber aus dem Papier ausziehen, und dann kann man aus den negativen Bildern leicht positive machen.

Eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit dient zum Färben von Perlmutter. Man lässt die Gegenstände (z.B. Knöpfe) 30 bis 60 Stunden lang in dieser Lösung unter bisweiliger Veränderung der Lage und legt sie dann auf Fliesspapier in die Sonne. Im Dunkeln erfolgt die Färbung langsamer. Man hat zum Färben Stücke mit schönem Farbenspiel auszuwählen (Karmarsch).

Man benutzt das Chlorsilber ferner zur Darstellung von reinem Silber (Seite 720); bei der Analyse des Roheisens (Bd. II. 2. S. 855), auch zur sogenannten kalten Versilberung und nassen Versilberung (siehe unten: Versilbern).

Chlorsilber-Ammoniak. Nicht geschmolzenes Chlorsilber absorbirt, nach H. Rose, langsam so viel Ammoniakgas (17,9 Proc.), dass die Verbindung $2\,AgCl, 3\,H_3N$ entsteht. Sie giebt bei wenig erhöhter Temperatur das Ammoniak wieder aus und kann daher zur Bereitung von flüssigem Ammoniak benutzt werden (Bd. II. 1., S. 200). — Aus einer Auflösung von Chlorsilber in concentrirter Ammoniakflüssigkeit setzen sich in einem nicht völlig verschlossenen Gefässe Krystalle ab, welche ebenfalls eine Verbindung von Ammoniak und Chlorsilber sind.

Bromsilber. Formel: $AgBr$. Aequivalent: 188 oder 2350. — In 100: Silber 57,5, Brom 42,5.

Das Bromsilber kommt in Mexico und Chili natürlich vor. Es wird wie das Chlorsilber dargestellt und scheidet sich in schwach gelblichen käsigen Flocken aus. Das Verhalten desselben ist im Allgemeinen völlig das des Chlorsilbers. Der wesentlichste Unterschied ist, dass es von verdünnter Ammoniakflüssigkeit nur in geringer Menge gelöst wird, wäh-

rend sich Chlorsilber darin leicht löst. Selbst concentrirte Ammoniakflüssigkeit nimmt es weit weniger leicht auf als das Chlorsilber. In einem Strome Chlorgas erhitzt, verwandelt es sich, unter Entwickelung von Brom, in Chlorsilber; aus der hierbei sich ergebenden Gewichtsdifferenz lässt sich in einem Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber die Menge des Broms berechnen (Bd. II. 1., S. 443).

Jodsilber. Formel: AgJ. Aequivalent: 235 oder 2936. — In 100: Silber 46, Jod 54.

Das Jodsilber findet sich, jedoch selten, in der Natur. Es wird wie das Chlorsilber durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Jodkalium dargestellt und als hellgelber käsiger Niederschlag erhalten, der sich am Lichte nur langsam schwärzt. Wie das Bromsilber gleicht es im Allgemeinen völlig dem Chlorsilber, nur wird es von Ammoniakflüssigkeit so wenig gelöst, dass man mit Sicherheit Chlorsilber und Jodsilber dadurch von einander scheiden kann. Nach Martini bedarf 1 Thl. desselben 2560 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 specif. Gewicht, um gelöst zu werden. Es absorbirt trocken $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniakgas. In einem Strome Chlorgas erhitzt, verwandelt es sich in Chlorsilber (Bd. II. 1., S. 464).

Concentrirte siedende Lösungen von Jodüren der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle lösen es reichlich und geben damit Doppelverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Mit Jodkalium lassen sich die Salze: 2 KaJ, AgJ und KaJ, AgJ darstellen (Boullay).

Aus einer siedend bereiteten Lösung des Jodids in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden beim Erkalten farblose Nadeln der Verbindung: $AgJ, 2HgO, NO_5 + HO$ erhalten (Preuss).

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nimmt das Jodid ebenfalls auf, indem das Doppelsalz: $AgO, NO_5 + AgJ$ entsteht (Schnauss).

Fluorsilber: AgFl. — Kohlensaures Silberoxyd löst sich in wässeriger Flusssäure, die Lösung enthält Fluorsilber; sie giebt, verdampft, keine Krystalle, sondern eine zerfliessliche Salzmasse.

Kieselfluorsilber: $3AgFl, 2SiFl_3$. — Ein lösliches Salz, welches aus der syrupdicken Lösung in körnigen Krystallen anschiesst, die an der Luft feucht werden. Ammoniak, in geringer Menge angewandt, fällt aus der Lösung zuerst ein gelbes basisches Salz, in grösserer Menge kieselsaures Silberoxyd.

Cyansilber: AgCy. — Der bequemste und beste Weg zur Darstellung der Verbindung ist, wässerige Blausäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu vermischen. Das Cyansilber scheidet sich dabei als käsiger, im Aeussern dem Chlorsilber völlig gleichender Niederschlag aus. Glassford und Napier empfehlen anstatt der Blausäure eine Auflösung von Cyansilberkalium.

Die weisse Farbe des Cyansilbers erhält sich bei Einwirkung von Sonnenlicht unter der Flüssigkeit unverändert, wodurch es sich leicht von Chlorsilber unterscheidet. Beim Erhitzen giebt es Cyangas und

hinterlässt Paracyansilber (Rammelsberg, Archiv für Pharmacie, Bd. 48. S. 151. Vergleiche Harald Thaulow, Berzelius' Jahresbericht, Bd. 23. S. 218; Liebig und Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 38. S. 129).

Gegen die Lösungsmittel verhält sich das Cyansilber im Allgemeinen wie das Chlorsilber. Ammoniakflüssigkeit löst es sehr leicht. Salzsäure und Schwefelwasserstoff geben direct Blausäure unter Bildung von resp. Chlorsilber und Schwefelsilber. Nach Glassford und Napier wird es beim Sieden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser zersetzt, nämlich unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst, so dass es auf diese Weise von Chlorsilber getrennt werden kann.

Mit den Cyanüren anderer Metalle, giebt das Cyansilber Doppelcyanüre, von denen die mit den Alkalimetallen leicht löslich und krystallisirbar sind. Durch die Chlorüre und Jodüre der Alkalimetalle wird es, bei Siedhitze, in Chlorsilber und Jodsilber verwandelt, indem gleichzeitig Cyankalium entsteht. Ist die Flüssigkeit concentrirt, so gehen das Chlorsilber und Jodsilber in Lösung. Die Lösungen von Blutlaugensalz und unterschwefligsaurem Natron nehmen es reichlich auf, indem lösliche und krystallisirbare Verbindungen sich bilden.

Cyansilberkalium. Eine Auflösung von Cyankalium löst frisch gefälltes Cyansilber reichlich auf; die Auflösung liefert beim Verdampfen und Umkrystallisiren des Products farblose Octaëder oder Octaëdersegmente der Verbindung: KaCy, AgCy (Ittner, Rammelsberg). Glassford und Napier, welche dies Salz ebenfalls darstellten und analysirten, fanden demselben kleine rhombische Prismen beigemengt, die 1 Aeq. Wasser enthielten. — Metallisches Silber löst sich bei Zutritt der Luft in einer Auflösung von Cyankalium, indem das Doppelcyanür und Aetzkali entstehen. — Auch Chlorsilber wird von Cyankaliumlösung aufgenommen und die Lösung giebt beim Verdampfen das Doppelcyanür, während Chlorkalium in der Mutterlauge bleibt.

Das Cyansilberkalium ist luftbeständig, riecht nicht nach Blausäure und reagirt neutral. Am Lichte wird es dunkel gefärbt. Von kaltem Wasser bedarf es 8 Thle., um gelöst zu werden, kochendes Wasser löst es weit reichlicher, auch Weingeist löst es. Aus der Lösung scheiden stärkere Säuren Cyansilber, indem sie das Cyankalium zersetzen.

Das Cyansilberkalium erleidet eine ausgezeichnete technische Benutzung, es dient nämlich zur galvanischen Versilberung. Zur Bereitung einer sehr zu empfehlenden Versilberungsflüssigkeit wird 1 Thl. des krystallisirten Salzes in 10 Thln. Wasser aufgelöst, die Lösung mit $^1/_8$ Cyankalium versetzt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht, um das Cyansäure-Salz zu zersetzen (siehe unten: Versilbern).

Die Verbindungen des Cyansilbers mit Cyannätrium, Cyanammonium, Cyancalcium, Cyanbarium, Cyanstrontium, sind sämmtlich löslich in Wasser. Fällt man aus der Lösung des Bariumsalzes

durch Schwefelsäure den Baryt, so befindet sich in der Flüssigkeit eine Verbindung von Cyanwasserstoff und Cyansilber, eine Silbercyanwasserstoffsäure, welche beim Verdampfen mit gelber Farbe zurückbleibt (Meillet).

Die unlöslichen Verbindungen des Cyansilbers mit anderen Cyanüren lassen sich durch wechselseitige Zersetzung des Cyansilberkaliums mit den betreffenden Metallsalzen darstellen. Nach Glassford und Napier fällt die Lösung des Cyansilberkaliums die Eisenoxydulsalze braunweiss, die Eisenoxydsalze braungelb, die Kobaltsalze violett, die Zinksalze weiss, die Zinnoxydulsalze gelbweiss, die Bleisalze weiss, die Kupferoxydsalze hellgrün, das Quecksilberchlorid weiss (Berzelius' Jahresbericht Bd. 25, S. 294). Es ist zweifelhaft ob alle diese Niederschläge constante Doppelcyanüre sind (vergleiche Bd. II. 2. S. 773 u. f.).

Silber-Eisencyanür: 2AgCy, FeCy (Ferrocyansilber: $Ag_2(Cy_3Fe)$. Der weisse Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in den Lösungen der Silbersalze hervorgebracht wird. Er löst sich in Cyankalium, und diese Lösung giebt beim Verdampfen getrennte Krystalle von Blutlaugensalz und Cyansilberkalium. Salpetersäure verwandelt ihn in die folgende Verbindung durch theilweise Entziehung von Silber (Glassford und Napier).

Silber-Eisencyanid: 3 AgCy, Fe_2Cy_3. — [Ferricyansilber: $Ag_3(Cy_6Fe_2)$]. Der orangefarbene Niederschlag, welcher durch rothes Blutlaugensalz in den Lösungen der Silbersalze hervorgebracht wird. Er verhält sich gegen Cyankalium analog dem vorigen Salze. (Vergleiche über das Verhalten der beiden Blutlaugensalze gegen salpetersaures Silberoxyd: Kühn, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 87, S. 84).

Rhodansilber: AgRn oder AgC_2NS_2. — Durch wechselseitige Zersetzung als weisser käsiger Niederschlag zu erhalten. — Der Niederschlag löst sich in Rhodankaliumlösung in der Wärme, und die Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose Krystalle von Kalium-Silberrhodanid: KaRn + AgRn, die durch Wasser unter Abscheidung von krystallinischem Rhodansilber zersetzt werden. Sie schmelzen beim Erhitzen, und die längere Zeit geschmolzene Masse giebt beim Behandeln mit Wasser zuweilen Rhodansilber in langen Prismen (Hull, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 76, S. 93).

Mellansilber: AgC_6N_4, tritt als weisser gelatinöser Niederschlag auf beim Vermischen der Lösungen von Mellankalium und salpetersaurem Silberoxyd.

Sauerstoffsalze des Silberoxyds.

Schwefelsaures Silberoxyd: AgO, SO_3. — Wie das Kupfer verwandelt sich auch das Silber beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in höherer Temperatur, unter Freiwerden von schwefliger Säure, in schwefelsaures Silberoxyd. Darauf beruht die Scheidung des Silbers

von Gold durch die sogenannte Affinirung (*Affinage*). — Das Salz ist so schwer löslich in Wasser, dass es sich auch ausscheidet, wenn man eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron vermischt. — Dampft man salpetersaures Silberoxyd mit einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure ein, so bleibt natürlich ebenfalls schwefelsaures Silberoxyd.

Das schwefelsaure Silberoxyd krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung, besonders schön aus einer salpetersäurehaltigen, in kleinen glänzenden, 2- und 2gliedrigen wasserfreien Krystallen. Es ist isomorph mit wasserfreiem schwefelsauren Natron und übermangansaurem Baryt (Mitscherlich). Von siedendem Wasser bedarf es 88 Thle., um gelöst zu werden.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das schwefelsaure Silberoxyd reichlich gelöst, die Lösung giebt beim Verdampfen die Verbindung: $AgO, SO_3 + 2 H_3N$ (Mitscherlich).

Unterschwefelsaures Silberoxyd. — Aus der Lösung des kohlensauren Silberoxyds in wässeriger Unterschwefelsäure erhielt Heeren luftbeständige Krystalle, nach der Formel: $AgO, S_2O_5 + 2 HO$ zusammengesetzt. Sie sind isomorph mit dem entsprechenden Natronsalze. — Aus einer warm bereiteten Auflösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit schiessen kleine Krystalle der Verbindung: $AgO, S_2O_5 + 2 H_3N + HO$ an (Rammelsberg).

Schwefligsaures Silberoxyd: AgO, SO_2. — Aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet wässerige schweflige Säure das Salz als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag ab. Man hat einen Ueberschuss der schwefligen Säure zu vermeiden, weil dieser reducirend wirkt, und man muss den Niederschlag rasch von der Flüssigkeit trennen, weil er darin ebenfalls allmälig zersetzt wird.

Das Salz ist sehr wenig beständig, es färbt sich im Lichte dunkel, zerfällt beim Erwärmen bis 100° C., für sich oder in Wasser, in Silber und Schwefelsäure-Salz. Kaltes Wasser löst es sehr wenig. Von Ammoniakflüssigkeit wird es leicht gelöst und auch lösliche Schwefligsäure-Salze nehmen es reichlich auf, indem Doppelverbindungen entstehen (Berthier, Muspratt).

Unterschwefligsaures Silberoxyd. Silberoxyd und unterschweflige Säure haben ein bedeutendes Vereinigungsstreben zu einander, was bei der ausserordentlichen Leichtzersetzbarkeit des entstehenden unterschwefligsauren Silberoxyds — es zerfällt äusserst leicht in Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd — sehr bemerkenswerth ist. Das unterschwefligsaure Silberoxyd hat ein grosses Bestreben, mit den Unterschwefligsäure-Salzen der Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden, und ist fast nur in diesen gekannt. Giebt man z. B. zu der Auflösung eines unterschwefligsauren Alkalis Silberoxyd, so macht dies die Hälfte des Alkalis frei und es entsteht

ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Alkali und unterschwefligsaurem Silberoxyd. Eben so bildet sich ein solches, wenn man Chlorsilber oder salpetersaures Silberoxyd zu der Lösung der Unterschwefligsäure-Salze setzt, wobei natürlich gleichzeitig resp. Chlorür oder Salpetersäure-Salz entstehen. Dies ist der Weg zur Darstellung dieser Doppelsalze, welche von Herschel zuerst beobachtet und untersucht worden sind.

Es existiren zwei Classen dieser Doppelsalze, den Formeln: $2(RaO, S_2O_2) + AgO, S_2O_2$ und $RaO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2$ entsprechend. Die Salze der ersten Classe sind leicht löslich in Wasser und werden aus der Lösung durch Weingeist gefällt, die Salze der zweiten Classe sind unlöslich oder schwerlöslich und scheiden sich krystallinisch oder pulverig aus, wenn man zu der Lösung der ersteren Salze noch Silbersalz hinzufügt.

Die Darstellung der Natronsalze, welche auch von Lenz untersucht worden sind (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 40, S. 94), mag als specielles Beispiel der Bereitung dieser Salze angeführt werden. Man tröpfelt in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, unter beständigem Umrühren, so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis der entstehende Niederschlag beständig wird. Fügt man dann Weingeist zu, so scheidet sich das Salz: $2(NaO, S_2O_2) + AgO, S_2O_2 + 2HO$ in glänzenden Blättchen aus, die mit Weingeist auszuwaschen sind. Fährt man aber, anstatt Weingeist hinzuzufügen, noch fort, Silbersalzlösung zuzusetzen, so scheidet sich das schwerlösliche, anfangs flockig auftretende, bald aber krystallinisch werdende Salz: $NaO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2 + HO$ aus, das mit Wasser abgewaschen werden muss. Zur Darstellung des löslichen Salzes kann man auch frisch gefälltes, vollkommen ausgewaschenes Chlorsilber in die Lösung des unterschwefligsauren Natrons eintragen, so lange, bis die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung des unlöslichen Salzes anfängt zu trüben, und dann Weingeist hinzufügen.

Von Herschel sind noch die Ammon-, Kali-, Kalk-, Strontian-, und Bleioxyd-Doppelsalze dargestellt.

Die unlöslichen Doppelsalze werden leicht von Ammoniakflüssigkeit gelöst, und diese Lösung, so wie die wässerige Lösung der löslichen Salze ist durch einen intensiv süssen Geschmack ausgezeichnet. Bemerkenswerth ist, dass in der Lösung dieser Doppelsalze das Silber durch Salzsäure nicht angezeigt wird. Man benutzt Lösungen, welche diese Doppelsalze enthalten, als Versilberungsflüssigkeit (siehe Versilbern).

Die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze wurde schon oben angedeutet. Beim Erwärmen für sich oder mit Wasser oder in Lösung erfolgt die Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd, man muss deshalb bei der Bereitung die Temperatur möglichst niedrig halten. Säuren wirken natürlich ebenfalls sehr zersetzend, sie veranlassen,

in Folge des Freiwerdens der so unbeständigen unterschwefligen Säure, die Ausscheidung von Schwefelsilber. Auch durch Einwirkung von überschüssigem unterschwefligsauren Alkali wird die Ausscheidung von Schwefelsilber, also die Zersetzung, veranlasst.

Selensaures Silberoxyd: AgO, SeO_3 gleicht dem Schwefelsäure-Salze, mit welchem es isomorph ist.

Selenigsaures Silberoxyd: AgO, SeO_2. — Das Salz ist so schwer löslich, dass es durch wechselseitige Zersetzung erhalten werden kann. Aus heissem salpetersäurehaltigen Wasser krystallisirt es.

Salpetersaures Silberoxyd (Silbersalpeter). — Formel: AgO, NO_5. Aequivalent: 170 oder 2125. — In 100: Silberoxyd 68, Salpetersäure 32.

Wird ein Stück reines Silber in Salpetersäure gelegt, so löst es sich bei niederer Temperatur ohne Aufbrausen und die Flüssigkeit färbt sich blau, indem wahrscheinlich durch Einwirkung des entstehenden Stickstoffoxydgases auf die Salpetersäure (Bd. II. 1. S. 193) salpetrige Säure gebildet wird. Erwärmt man aber, oder gestattet man eine Erhöhung der Temperatur, so wird das Metall unter stürmischer Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst.

Zur Darstellung des Salzes trägt man reines Silber, zerschnitten oder als Pulver (S. 721), nach und nach in mässig concentrirte Salpetersäure, bis, selbst beim Erwärmen, nicht mehr Einwirkung stattfindet, oder löst man Silberoxyd (S. 724) bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten, Eindampfen u. s. w. giebt die Lösung farblose Tafeln von wasserfreiem salpetersauren Silberoxyd. Zweckmässig ist es, den Ueberschuss der Salpetersäure zuerst, durch Eindampfen der Lösung zur Trockne, zu verjagen, dann den Rückstand wieder in Wasser aufzunehmen und zur Krystallisation zu bringen. Manche Münzen, so z. B. die hannoverschen Bergthaler, sind so rein, dass sie ohne Weiteres ein für die meisten Zwecke hinreichend reines Präparat liefern.

Aus kupferhaltigem Silber kann auf folgende Weise ein reines Salz gewonnen werden. Man löst das Silber in mässig concentrirter Salpetersäure bis zur vollkommenen Sättigung derselben auf, fällt aus einem Theile der Auflösung mittelst Kalilauge Silberoxyd (kupferoxydhaltiges), süsst dasselbe aus und digerirt es mit dem übrigen Antheile der Auflösung, wodurch das Kupferoxyd ausgefällt wird. Die filtrirte farblose Auflösung liefert beim Verdampfen Krystalle von reinem salpetersauren Silberoxyd. Um das Silber desjenigen Silberoxyds zu gewinnen, welches dem ausgefällten Kupferoxyde beigemengt ist, übergiesst man dasselbe mit Salzsäure, wodurch Kupferchlorid gelöst wird, Chlorsilber zurückbleibt, das man auf reines Silber verarbeitet. — Oder man verdampft die Auflösung des kupferhaltigen Silbers zur Trockne und schmilzt den trocknen Rückstand in gelinder Hitze bis zur vollständigen Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds, nämlich bis die

Masse ruhig, ohne Entwickelung von rothen Dämpfen schmilzt, nicht mehr grünlich, sondern rein schwarz ist und in Wasser aufgelöst eine Auflösung giebt, welche durch Ammoniakflüssigkeit nicht blau gefärbt wird. Man behandelt dann mit heissem Wasser, verdampft u. s. w. Beim Schmelzen eines Gemenges von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Kupferoxyd wird nur das letztere Salz zersetzt, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, es wird Kupferoxyd ausgeschieden und Sauerstoff und salpetrige Säure entweichen. So lange in der schmelzenden Masse noch Kupfersalz vorhanden ist, kann auch selbst in höherer Temperatur keine Ausscheidung von Silber erfolgen, weil das Silberoxyd das Kupferoxyd ausfällt. Um aus dem Rückstande dasjenige Silber zu gewinnen, welches durch zu starkes und zu anhaltendes Erhitzen ausgeschieden sein kann, wird derselbe mit Salzsäure behandelt. — Grössere Mengen von kupferhaltigem salpetersauren Silberoxyd können durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden, da das Silbersalz weit leichter krystallisirt als das Kupfersalz.

Im geschmolzenen Zustande wird das salpetersaure Silberoxyd, in der Form kleiner Cylinder, unter den Namen *Argentum nitricum fusum*, *Lapis infernalis*, Höllenstein, in den Officinen aufbewahrt. Man schmilzt das krystallisirte Salz oder den Rückstand vom Eindampfen der reinen Silberlösung, bei möglichst gelinder Hitze, in einem Tiegel von Silber oder Porzellan, bis sie ruhig fliessen, und giesst die geschmolzene Masse in Formen von Serpentinstein oder von Eisen, oder, und zwar am besten, von versilberter Bronze oder versilbertem Messing, welche man mit fein gepulvertem Talk einreiben kann. Man erhält vollkommen weisse Cylinder, wenn das Salz kupferfrei war und wenn man die Temperatur nicht ungebührlich erhöhte, wodurch Abscheidung von Silber und in Folge davon Schwärzung vermieden wird. Durch Zusetzen einiger Tropfen von Salpetersäure zu dem schmelzenden Salze, vor dem Ausgiessen in die Form, lassen sich Spuren von reducirtem Silber wieder in Auflösung bringen; auch wird dadurch etwa entstandenes Salpetrigsäure-Salz zersetzt. Bei dem Schmelzen ist das Hineinfallen von brennbaren Körpern, z. B. von Kohle, in den Tiegel auf das Sorgfältigste zu verhüten, damit nicht Verpuffung und Reduction erfolge.

Durch Aufsaugen des geschmolzenen Salzes in Glasröhren, in welche man vorher Oel aufgesogen hat, um sie mit Oel zu benetzen, kann man ebenfalls das Präparat in sehr dünne Stangen formen. Taucht man die Spitze eines Silberdrahtes in concentrirte Salpetersäure, so bildet sich, nach dem Herausziehen, salpetersaures Silberoxyd auf derselben, und erhitzt man dieselbe vorsichtig, so erhält sie einen Ueberzug von Höllenstein.

Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in farblosen Tafeln (2- und 2gliedrig); das geschmolzene, der Höllenstein, stellt farblose dünne Cylinder dar, welche auf dem Bruche strahlig krystallinisch sind. Am Lichte hält es sich unverändert weiss, wenn es nicht mit organischen

Substanzen in Berührung gekommen war. Jede Berührung mit der Hand oder Papier ist deshalb zu vermeiden, wenn es vollkommen farblos bleiben soll (s. u.). Es schmeckt herbe metallisch und wirkt ätzend giftig.

Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich und auch auflöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Auflösung röthet Lackmuspapier nicht, sondern ist völlig neutral. Concentrirte Salpetersäure löst das Salz nicht oder doch nur sehr wenig, daher wirkt solche Säure nicht auf Silber.

In der Glühhitze wird das Salz, mit Zurücklassung von metallischem Silber, zersetzt.

Das *Argentum nitricum fusum* der Officinen muss ungefärbte oder doch nur wenig gefärbte Stängelchen darstellen, welche auf dem Bruche strahlig krystallinisch erscheinen (schwärzliche Färbung von reducirtem Silber, von Kupferoxyd, grünliche von Kupfersalz); es muss sich in Wasser vollständig auflösen (das schwärzliche hinterlässt metallisches Silber oder Kupferoxyd, welche auf Zusatz von Salpetersäure gelöst werden); die Auflösung darf durch ein Uebermaass von Ammoniakflüssigkeit nicht blau gefärbt werden (Kupfersalz); Jodkalium darf in derselben nicht einen dunkelgelben Niederschlag hervorbringen (salpetersaures Bleioxyd). Vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, muss das Präparat nur metallisches Silber hinterlassen, nicht einen Rückstand, welcher Curcumapapier bräunt (Salpeter). Es mag bemerkt werden, dass man wohl absichtlich dem Höllenstein beim Schmelzen etwas Chlorsilber zusetzt, um die krystallinische Beschaffenheit und damit die Zerbrechlichkeit der Stangen zu beseitigen. Ein solches Präparat hinterlässt natürlich beim Behandeln mit Wasser Chlorsilber ungelöst.

Organische Substanzen, welche man mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd imprägnirt hat, werden am Lichte schwarz, in Folge der Reduction des Silberoxyds zu Silber. Dieses Verhalten wird für manchfaltige Zwecke benutzt. Die sogenannte unauslöschliche Tinte, welche man zum Zeichnen der Wäsche anwendet, besteht aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser, welche durch arabisches Gummi etwas zähflüssig gemacht worden ist. Die zu zeichnende Stelle wird mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron getränkt, welcher man ebenfalls etwas arabisches Gummi zugesetzt hat, und nach dem Trocknen mit der Silberauflösung beschrieben oder mittelst eines hölzernen Stempels bedruckt. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, werden die Schriftzüge schwarz oder dunkelbraun. Vorschriften zur Bereitung einer unauslöschlichen Tinte, für welche die zu zeichnende Stelle nicht grundirt zu werden braucht, sind von Guiller gegeben worden. Er empfiehlt 12 salpetersaures Silberoxyd, 85 Wasser, 20 arabisches Gummi, 22 kohlensaures Natron, 20 Ammoniakflüssigkeit. Das trockne kohlensaure Natron wird in Wasser gelöst, der Lösung das arabische Gummi zugegeben und dieselbe mit der Lösung des Silbersalzes in der Ammoniakflüssigkeit vermischt. Man erwärmt; beim Siedepunkte wird die Mischung dunkel und klar. Zum Stempeln sehr geeig-

net ist die Mischung aus 5 salpetersaurem Silberoxyd, 12 Wasser, 5 Gummi, 7 kohlensaurem Natron, 10 Ammoniakflüssigkeit eingedampft, bis die Flüssigkeit sehr dunkelbraun geworden ist (etwa 5 Proc.). Auch ein Zusatz von Kupfervitriol kann gemacht werden, z. B. 17 salpetersaures Silberoxyd, 85 Wasser, 20 Gummi, 22 kohlensaures Natron, 42 Ammoniakflüssigkeit, 33 Kupfervitriol. Durch abwechselndes Behandeln mit Chlorwasser und Ammoniakflüssigkeit, noch bequemer durch Cyankaliumlösung, oder durch eine Lösung von Jod in Cyankaliumlösung lässt sich die mit unauslöschlicher Tinte geschriebene Schrift wieder vertilgen; sie ist also nicht unauslöschlich *).

Die Lösung des salpetersauren Silberoxyds in Wasser oder Aether benutzt man auch zum Schwärzen der Haare. Bisweilen wendet man hierbei, nach der Silberlösung, noch eine Lösung von Schwefelleber an, um schwarzes Schwefelsilber zu erzeugen.

Bringt man salpetersaures Silberoxyd auf das Fleisch des lebenden Körpers, so zerstört es die Organisation und das Leben in demselben; es wird deshalb von den Wundärzten zur Zerstörung des sogenannten wilden Fleisches (der *Caro luxurians*), überhaupt zum Aetzen benutzt.

Auch innerlich ist das salpetersaure Silberoxyd als Arzneimittel, besonders gegen Epilepsie, angewandt worden. Die Haut der Individuen, welche dasselbe anhaltend genommen haben, wird durch das Licht dunkel, violettschwärzlich, indem sich metallisches Silber in derselben ablagert. Diese Ablagerung des Silbers giebt einen Beweis dafür ab, dass Metallsalze durch das Blut in alle Theile des Körpers gelangen.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd absorbirt 2 Aeq. Ammoniakgas und giebt die krystallisirte Verbindung: $AgO, NO_5 + 2 H_3N$. Das trockne gepulverte salpetersaure Silberoxyd absorbirt 3 Aeq. Ammoniakgas, bildet also: $AgO, NO_5 + 3 H_3N$.

Salpetersaures Silberoxyd-Cyansilber (Silbercyanonitrat). Eine Verbindung von Cyansilber und salpetersaurem Silberoxyd wird durch Auflösen von Cyansilber in einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Sie scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in weissen glänzenden Nadeln aus, welche der Formel: $AgO, NO_5 + 2 AgCy$ entsprechen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verpufft dann ziemlich heftig. Wasser zersetzt sie (Wöhler).

Salpetersaures Silberoxyd-Cyanquecksilber. Aus der warm gemischten Lösung der beiden Salze krystallisirt das Doppelsalz: $AgO, NO_5 + 2 HgCy + 4 HO$ in grossen wasserhellen Säulen, die dem Salpeter gleichen. Es giebt bei 100° C. das Wasser ab, schmilzt dann und verpufft hierauf heftig. Kaltes Wasser löst es nur wenig, kochendes reichlich, auch von Weingeist wird es gelöst (Wöhler).

*) Die Bleicher benutzen anstatt der etwas kostspieligen Silbersalzauflösung als Zeichnentinte eine Auflösung von Steinkohlentheer in Steinöl, welche der Einwirkung von Chlor widersteht und welche daher dem Zwecke sehr gut entspricht.

Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilberoxyd. Beide Salze geben ein in Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Salpetrigsaures Silberoxyd: AgO, NO_3. — Dies für die Darstellung anderer Salpetrigsäure-Salze wichtige Salz wird durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetrigsaurem Alkali erhalten. Es scheidet sich aus den kalten Lösungen als ein aus zarten Prismen bestehendes Pulver ab, aus heissen Lösungen in zolllangen Prismen. Geringere Mengen des Salzes erscheinen weiss, grössere gelblich (Mitscherlich, Fischer. Pogg. Annalen, Bd. 64, S. 115).

Nach Persoz (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 65, S. 177) entsteht auch salpetrigsaures Silberoxyd beim vorsichtigen Schmelzen des Salpetersäure-Salzes, was bestritten worden. Löst man das geschmolzene Salz in heissem Wasser, so krystallisirt es beim Erkalten. Vollständig lässt sich das Salpetersäure-Salz nicht in Salpetrigsäure-Salz umwandeln, indem das Bestehen des letzteren immer an das Vorhandensein des ersteren in der Schmelze geknüpft ist. Besonders reichlich bildet es sich beim Schmelzen eines Gemenges aus Salpeter und salpetersaurem Silberoxyd, indem wahrscheinlich das von Fischer dargestellte salpetrigsaure Silberoxyd-Kali entsteht.

Zur Bereitung dieses Doppelsalzes löst man, nach Fischer, salpetersaures Silberoxyd in überschüssiger Lösung von salpetrigsaurem Kali; es scheidet sich entweder sogleich oder nach einiger Zeit krystallisirt aus. Es ist gelblich, an der Luft beständig, zerfällt bei gelindem Erwärmen in seine beiden näheren Bestandtheile, eben so bei der Einwirkung von Wasser, indem sich das Kalisalz löst, das Silbersalz zum grössten Theil ungelöst bleibt. Mit den Salpetrigsäure-Salzen der übrigen Alkalien und der alkalischen Erden erhielt Fischer ähnliche Doppelsalze (a. a. O.).

Ueberchlorsaures Silberoxyd. Die Lösung des Silberoxyds in wässeriger Ueberchlorsäure hinterlässt das Salz beim Verdampfen als weisses Pulver, das an der Luft zerfliesst und auch von Weingeist gelöst wird. Es ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur wird es plötzlich zerlegt. Papier, welches man mit der Lösung desselben getränkt hat, verpufft bei 200° C. sehr heftig (Serullas).

Chlorsaures Silberoxyd: AgO, ClO_5. — Silberoxyd sättigt die wässerige Chlorsäure, so dass die saure Reaction vollständig verschwindet. Die Auflösung giebt beim Verdunsten bestimmbare 4gliedrige Krystalle, welche wasserfrei sind, sich in 5 Thln. kaltem Wasser und in Alkohol lösen, bei 230° C. schmelzen, aber in höherer Temperatur zersetzt werden. Chlorsilber bleibt zurück. Rasch erhitzt explodirt es, eben so durch Druck oder Schlag, wenn man es mit einem brennbaren Körper, z. B. Schwefel, gemengt hat. — Leitet man Chlorgas durch Wasser, worin Silberoxyd suspendirt ist, so bildet sich ebenfalls chlor-

saures Silberoxyd (neben Chlorsilber), setzt man aber das Einleiten des Gases zu lange fort, so wird das Salz zersetzt, es entsteht Chlorsilber, Sauerstoff entweicht und Chlorsäure wird frei (Wächter).

Eine Lösung von chlorsaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit giebt beim Verdampfen chlorsaures Silberoxyd-Ammoniak: $AgO, ClO_5 + 2 H_3N$ in prismatischen Krystallen, welche leicht löslich sind in Wasser und Weingeist, bei 100° C. schmelzen und Ammoniak verlieren, so dass bei 280° C. das Silbersalz zurückbleibt. Rasch erhitzt, explodirt die Verbindung. Aus der Lösung derselben scheidet Kali einen grauen Niederschlag von Knallsilber aus.

Chlorigsaures Silberoxyd: AgO, ClO_3. — Zur Darstellung dieses äusserst leicht zersetzbaren Salzes vermischt man, nach Millon, eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von chlorigsaurem Alkali, welche einen geringen Ueberschuss von Alkali enthält, kocht den Niederschlag von chlorigsaurem Silberoxyd und Silberoxyd mit Wasser und lässt die filtrirte Lösung erkalten. Es scheidet sich in gelben Krystallschuppen aus. Trocken verpufft es bei 105°; auch beim Zusammenbringen mit concentrirter Salzsäure erfolgt Verpuffung. Mengt man es mittelst eines Glasstabes mit Schwefel, so entzündet es diesen. Durch Säuren, selbst verdünnte, wird es zersetzt, indem die freiwerdende chlorige Säure sogleich Veranlassung giebt zur Bildung von Chlorsilber und chlorsaurem Silberoxyd.

Bromsaures Silberoxyd: AgO, BrO_5. — Das Salz ist so wenig löslich in Wasser, dass es durch wechselseitige Zersetzung erhalten werden kann. Durch Einwirkung von Licht wird es grau und beim langsamen Erhitzen zerfällt es in Sauerstoffgas und Bromsilber. Rasch erhitzt, verpufft es.

Die Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit liefert beim Verdunsten farblose Prismen von bromsaurem Silberoxyd-Ammoniak: $AgO, BrO_5 + 2 H_3N$, das ungemein leicht zersetzt wird (Rammelsberg).

Jodsaures Silberoxyd: AgO, JO_5. — Das Salz wird durch wechselseitige Zersetzung als weisser Niederschlag erhalten, der selbst in Salpetersäure nur wenig löslich ist, so dass Jodsäure, anstatt des Jodsäure-Salzes, zur Darstellung benutzt werden kann. Von Ammoniakflüssigkeit wird es leicht gelöst und aus dieser Lösung schiesst es, frei von Ammoniak, in glänzenden Prismen an. Beim Erhitzen zerfällt es in Jodsilber und Sauerstoff.

Ueberjodsaures Silberoxyd. — Das neutrale Salz ist das Material für die Bereitung der Ueberjodsäure und ist bei dieser schon besprochen worden (Bd. II. 1. S. 542). Aus der Lösung des basischen überjodsauren Natrons fällt salpetersaures Silberoxyd einen grünlich gelben Niederschlag, der, in erwärmter verdünnter Salpetersäure gelöst, beim Erkalten der Lösung gelbe Krystalle von halbüberjodsaurem Silberoxyd liefert, der Formel: $2 AgO, JO_7 + 3 HO$ entsprechend.

Dampft man aber die Lösung ab, so krystallisirt schon in der Wärme neutrales Salz in orangefarbenen wasserfreien Krystallen: AgO, JO_7 aus, indem die Salpetersäure die Hälfte des Silberoxyds zurückhält. Dieses Salz ist es, welches mit Wasser in basisches Salz und freie Ueberjodsäure zerfällt. Bei Anwendung von kaltem Wasser entsteht das vorige Salz, das Salz mit 3 Aeq. Wasser; bei Anwendung von warmem Wasser bildet sich aber ein braunrothes halbsaures Salz mit nur 1 Aeq. Wasser: $2\,AgO, JO_7 + HO$, welches natürlich auch entsteht, wenn man das gelbe basische Salz mit warmem Wasser behandelt (Ammermüller und Magnus).

Cyansaures Silberoxyd: AgO, CyO. — Das Salz wird als weisser Niederschlag erhalten durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Silberoxyd und cyansaurem Kali oder Kalk. Es ist in heissem Wasser ein wenig löslich. Beim Erhitzen wird es unter lebhafter Gasentwickelung, unter Feuererscheinung, aber ohne Explosion zersetzt. Der Rückstand ist wahrscheinlich Paracyansilber (vergl. indess Liebig, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 358). Salzsäuregas und Schwefelwasserstoffgas geben damit, unter Wärmeentwickelung, resp. Chlorsilber oder Schwefelsilber und Cyansäurehydrat, welches letztere aber sehr leicht in Cyamelid übergeht (Bd. II. 1. S. 600). Verdünnte Salpetersäure löst es unter Zersetzung. Ammoniakflüssigkeit nimmt es reichlich auf; die Lösung giebt beim Verdunsten grosse blätterige Krystalle einer Ammoniakverbindung.

Cyanursaures Silberoxyd. Die neueste Arbeit über das cyanursaure Silberoxyd ist von Wöhler (Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 62. S. 242.) (Vergleiche Bd. II. 1. S. 820.) Wenn man heisse Auflösungen von essigsaurem Silberoxyd und Cyanursäure vermischt oder wenn man frisch gefälltes kohlensaures Silberoxyd in eine siedend heisse Lösung von Cyanursäure einträgt, so dass letztere nicht völlig gesättigt wird, so scheidet sich das neutrale Salz: $2\,AgO, C_6N_3HO_4$ als farbloses krystallinisches Pulver aus. Es bildet sich auch, wenn man eine siedend heisse Auflösung von Cyanursäure mit essigsaurem Natron mischt und das Gemisch in eine ebenfalls heisse verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, und wenn man eine Auflösung von cyanursaurem Ammoniumoxyd in eine siedende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, so dass von letzterer noch ein Theil unzersetzt bleibt.

Das neutrale Salz erträgt die Temperatur von 200° C., ohne Zersetzung zu erleiden, stärker erhitzt, wird es braun und in höherer Temperatur entwickelt es den Geruch nach Cyansäure, färbt sich violett und verglimmt zu Silber. In Wasserstoffgas wird es schon bei 100° C. zu violettschwarzem Oxydulsalz. Ammoniakflüssigkeit ändert es, ohne es zu lösen, in die Ammoniakverbindung: $2\,AgO, C_6N_3HO_4 + 2H_3N$. Digerirt man das Salz mit Kalilauge, so wird Kali aufgenommen, so

dass wahrscheinlich ein Salz entsteht, welches 2 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Kali enthält.

Wird eine heisse Auflösung von Cyanursäure mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss versetzt und, nachdem sie zum Sieden gebracht, allmälig eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eingetropft, so entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, der, einige Zeit in der Flüssigkeit gekocht und heiss filtrirt, unter dem Mikroskope kurze Prismen darstellt, mit Kalilauge übergossen und für sich erhitzt, Ammoniak ausgiebt und also eine Ammoniakverbindung ist. Bei 200° C. getrocknet, wo das Ammoniak weggegangen, bleibt das Salz: $3\,AgO, C_6\,N_3\,HO_4$ zurück. Die von dem pulverigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein weisses lockeres Pulver ab, das aus mikroskopischen zarten Prismen besteht und wahrscheinlich eine Verbindung von cyanursaurem Silberoxyd mit cyanursaurem Ammoniumoxyd ist: $3\,AgO, C_6N_3HO_4 + 2\,AmO, C_6N_3HO_4$ (Wöhler a. a. O.).

Knallsaures Silberoxyd: $2\,AgO, C_4\,N_2\,O_2$. Silberknallsaures Silberoxyd: $AgO, C_4\,NO_3 \frown AgN$ (Bd. II. 1. S. 818). Brugnatelli's Knallsilber.

Zur Darstellung dieser äusserst leicht und heftig explodirenden Verbindung wird im Allgemeinen operirt wie zur Darstellung des Knallquecksilbers (Seite 706). Man löst 1 Thl. Silber in 10 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht bei gelinder Wärme, giesst die Auflösung in 20 Thle. Weingeist von 85 bis 90 Proc., erwärmt die Flüssigkeit gelinde, entfernt sie sogleich vom Feuer, wenn sie anfängt zu sieden und lässt erkalten. Das Präparat schiesst in blendend weissen, sehr glänzenden feinen Nadeln an (Liebig, organische Chemie).— Leitet man salpetrige Säure in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist, so scheidet sich sogleich Knallsilber aus. — Uebergiesst man 100 Gran geschmolzenes, fein zerriebenes salpetersaures Silberoxyd in einem geräumigen Glase mit einer Unze lauwarmen Alkohols und fügt man dann, nachdem man umgerührt hat, eine Unze rauchender Salpetersäure hinzu, so erfolgt heftiges Aufwallen, und wenn das schwarze Pulver am Boden des Glases weiss geworden, ist der Process beendet, das heisst, ist das Knallsilber gebildet. Man giesst dann sogleich kaltes Wasser auf das Pulver, um die Einwirkung aufhören zu machen. Die Art und Weise der Bildung des Salzes ist Bd. II. 1, S. 815 besprochen worden, sie findet Statt unter Entwickelung sehr entzündlicher Dämpfe von Aldehyd, Salpeteräther u. a.

Das knallsaure Silberoxyd ist in kaltem Wasser schwer löslich; es wird von 36 Thln. kochendem Wasser gelöst. Es explodirt durch Erhitzen, Reiben, Stoss noch weit heftiger als das entsprechende Quecksilbersalz und ist deshalb äusserst gefährlich zu handhaben. Man darf es selbst nicht unter Wasser mit einem harten Körper berühren und sollte es nie trocken aufbewahren. Es wird zur Bereitung von Knallfidibus, Knallerbsen u. s. w. benutzt. Durch den elektrischen Funken, so wie durch

Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, wird es ebenfalls zum Explodiren gebracht.

Stärkere Basen, wie Kali, Natron, Kalk u. s. w. scheiden aus dem Knallsilber nur die Hälfte des Silbers als Oxyd ab und es entstehen Doppelsalze oder Silberknallsäure-Salze der resp. Basen. Das Kalisalz z. B. ist: $\left.\begin{matrix}Ag\,O\\Ka\,O\end{matrix}\right\}C_4\,N_2\,O_2$ oder $Ka\,O, C_4\,N\,O_3{}^\frown Ag\,N$ (Bd. II. 1, S. 818 u. f.). Vermischt man die Lösung eines solchen Salzes mit Salpetersäure, so scheidet sich ein saures Salz: $\left.\begin{matrix}Ag\,O\\HO\end{matrix}\right\}C_4\,N_2\,O_2$ oder die Silberknallsäure: $HO, C_4\,N\,O_3{}^\frown Ag\,N$ als weisses krystallinisches Pulver ab, das etwas löslicher ist als das Knallsilber.

Kohlensaures Silberoxyd. Das neutrale Salz: $Ag\,O, CO_2$, fällt als blassgelbes Pulver nieder, wenn man die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von neutralem oder zweifach kohlensaurem Alkali vermischt. Es ist gleichgültig, ob die Fällung kalt oder heiss aus verdünnten oder concentrirten Lösungen erfolgt. Durch Kochen mit sehr überschüssigem Alkalisalze entsteht das basische Salz: $3\,Ag\,O, 2\,CO_2$ (H. Rose, Journal für prakt. Chemie. Bd. 55, S. 459). Das kohlensaure Silberoxyd entlässt bei 100° C. die Kohlensäure, es bleibt Silberoxyd, das schon bei 250° C. anfängt Sauerstoff auszugeben. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ohngefähr $^1/_{1000}$ des Salzes auf. Ammoniakflüssigkeit löst es leicht, und aus der Lösung fällt Weingeist eine weisse Ammoniakverbindung, die aber schon beim Auswaschen wieder zersetzt wird. Sie verliert an der Luft so leicht das Ammoniak, dass man sie durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung nicht erhalten kann. Sonnenschein hat neuerlichst das kohlensaure Silberoxyd als Scheidungsmittel der Magnesia von den Alkalien empfohlen, zu welchem Zwecke es mittelst kohlensauren Ammons gefällt wird (Pogg. Ann. Bd. 74, S. 313).

Borsaures Silberoxyd. Das interessante Verhalten der Borsäure gegen Silberoxyd ist von H. Rose untersucht worden. Schon früher hatte H. Rose gefunden, dass eine concentrirte Lösung von Borax aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd weisses borsaures Silberoxyd fällt, dass aber eine verdünnte Lösung von Borax damit einen gelbbraunen Niederschlag giebt, welcher reines Silberoxyd ist. Die Verdünnung der Boraxlösung schwächt also die Wirkung der Borsäure so, dass sie so gut wie nicht vorhanden ist, dass der Borax wie reines Alkali wirkt. Später sind von H. Rose specielle Versuche angestellt worden (Pharm. Centralblatt 1853. S. 205).

Werden concentrirte Lösungen gleicher Aequivalente von neutralem Borax ($Na\,O, B\,O_3 + 8\,H\,O$) und von salpetersaurem Silberoxyd kalt gemischt, so entsteht ein schmutzig gelber käsiger Niederschlag, der nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliesspapier gepresst, neutrales borsaures Silberoxyd ist: $Ag\,O, BO_3 + H\,O$, das etwas freies Silber-

oxyd enthält, wovon die gelbliche Farbe herrührt. Durch Auswaschen lässt sich demselben fast alle Borsäure entziehen. Vermischt man die erwähnten Lösungen siedend, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher Silberoxyd ist.

Werden concentrirte Lösungen gleicher Aequivalente von gewöhnlichem Borax und salpetersaurem Silberoxyd kalt gemischt, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der, nicht ausgewaschen, der Formel: $3\,AgO, 4\,BO_3$ entspricht. Es wird durch Auswaschen ärmer an Borsäure.

Heiss gemischte Lösungen geben weisse Fällung, die aber bald grau wird und dann, zwischen Fliesspapier gepresst, die Formel: $AgO, BO_3 + HO$ hat. Kocht man die Fällung in der Flüssigkeit, so wird sie braun und besteht dann, nach dem Aussüssen mit heissem Wasser, aus Silberoxyd.

$_c$Phosphorsaures Silberoxyd. Werden die Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und gewöhnlichem phosphorsauren Natron gemischt, so scheidet sich das $_c$Phosphorsäure-Salz: $3\,AgO, {}_cPO_5$, das sogenannte basische Salz, als gelber Niederschlag aus und die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer von freier Salpetersäure (Bd. II. 1, S. 386). Der Niederschlag schmilzt beim Erhitzen, schwärzt sich am Lichte und wird leicht von Säuren und von Ammoniakflüssigkeit aufgelöst. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Verdampfen das Salz körnig krystallinisch ab.

Die Auflösung des vorigen Salzes in Phosphorsäure liefert, nach Berzelius, beim Verdampfen farblose Krystalle von sogenanntem neutralen Salze: $2\,AgO\,HO, {}_cPO_5$; Schwarzenberg konnte dasselbe indess so nicht erhalten, wohl aber wurde das Salz als Krystallpulver aus der Lösung auf Zusatz von Aether gefällt. Mit Wasser zerfällt es sogleich in Phosphorsäure und in das gelbe Salz, es muss deshalb mit Alkohol gewaschen werden (Schwarzenberg, Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 161).

Lassaigne benutzt das basisch phosphorsaure Silberoxyd zur Scheidung mancher Chlormetalle von Salpetersäure-Salzen. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Chlormagnesium und salpetersaurer Magnesia in der Wärme mit phosphorsaurem Silberoxyd und Wasser, so entstehen Chlorsilber und phosphorsaure Magnesia, und nur die salpetersaure Magnesia bleibt in Lösung.

Alkoholische Lösungen lassen sich ferner durch phosphorsaures Silberoxyd von Chlornatrium befreien; es entstehen Chlorsilber und phosphorsaures Natron, das in 80 bis 90procentigem Weingeist unlöslich ist. Man kann auf diese Weise z. B. sehr gut Zucker von Kochsalz befreien.

$_b$Phosphorsaures Silberoxyd; Paraphosphorsaures Silberoxyd: $2\,AgO, {}_bPO_5$. — Das Salz scheidet sich als weisser Niederschlag aus, beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und paraphosphorsaurem Natron. Es ist leicht löslich in Säuren und Ammoniakflüssigkeit und schmilzt beim Erhitzen (Schwarzen-

berg a. a. O.). — Baer hat ein Doppelsalz: $6(2AgO, {}_bPO_5) + 2NaO, {}_bPO_5 + 4HO$ dargestellt (Pogg. Ann. Bd. 75, S. 152 ff.)

${}_a$Phosphorsaures Silberoxyd; Metaphosphorsaures Silberoxyd. Von diesem Salze existiren verschiedene Modificationen, welche den verschiedenen Modificationen des Natronsalzes entsprechen.

Das aus dem glasigen metaphosphorsauren Natron (Graham's Modification) und salpetersaurem Silberoxyd durch Wechselzersetzung erhaltene Salz ist, wenn man es sofort nach der Fällung abfiltrirt und dann auspresst, $AgO, {}_aPO_5$, es ändert sich aber schnell in der Flüssigkeit in $3AgO, 2{}_aPO_5$ (H. Rose, Pogg. Ann. Bd. 76. S. 1 ff.). Es löst sich in einem Ueberschusse des Natronsalzes leicht auf und wird, wie die analogen Metaphosphorsäure-Salze, durch Schütteln und Erwärmen terpentinartig weich.

Das aus dem krystallisirten Natronsalze von Fleitmann und Henneberg durch Wechselzersetzung erhaltene Salz krystallisirt aus der gemischten Lösung in schönen bestimmbaren Krystallen, welche der Formel: $3(AgO, PO_5) + 2HO$ entsprechen $(3AgO, {}_aP_3O_{15}) + 2HO$; Fleitmann u. Henneberg, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 318). Es ist das von Fleitmann später trimetaphosphorsaures Silberoxyd genannte Salz: $3AgO, 3{}_aPO_5 + 2HO$ (Bd. II, 1. S. 539).

Durch Wechselzersetzung der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und des Fleitmann'schen sogenannten dimetaphosphorsauren Natrons entstehen ein krystallinischer Niederschlag, oder, wenn die Lösungen verdünnt sind, kleine Krystalle von dimetaphosphorsaurem Silberoxyd, die weniger löslich sind, als das vorige Salz.

Das dem unlöslichen (Maddrell'schen) Natronsalze entsprechende Salz wird sich wahrscheinlich wie die anderen Salze durch Erhitzen von salpetersaurem Silberoxyd mit wässeriger Phosphorsäure bis über 316° C. darstellen lassen, nämlich beim Behandeln der Masse mit Wasser als unlösliches Pulver zurückbleiben (Maddrell, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 61, S. 53 ff. Fleitmann und Henneberg a. a. O. S. 305. Fleitmann, Pogg. Annalen, Bd. 78 S. 239 u. f.).

Uebermangansaures Silberoxyd: AgO, Mn_2O_7. — Das Salz schiesst aus den warm gemischten Lösungen von übermangansaurem Silberoxyd, bei langsamem Erkalten, in grossen Krystallen an, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Es dient, um durch wechselseitige Zersetzung mit Chlorüren andere Uebermangansäure-Salze darzustellen (Mitscherlich).

Chromsaures Silberoxyd. Beim Vermischen einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali mit einer, am besten angesäuerten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich zweifach-chromsaures Silberoxyd: $AgO, 2CrO_3$ als schön dunkelrothes krystallinisches Pulver aus; sind die Lösungen heiss und stark angesäuert, so bilden sich allmälig schön rothe, bestimmbare Krystalle des Salzes. — Wenn man zu einer Auflösung von $1^1/_2$ Thln. zweifach-chromsaurem

Kali $1\frac{1}{2}$ bis 2 Thle. Schwefelsäure giebt und in diese Flüssigkeit eine Silberplatte stellt, so überzieht sich dieselbe sogleich mit Krystallen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd, indem das Silber auf Kosten des Sauerstoffs eines Theils der Chromsäure oxydirt wird.

Kaltes Wasser löst das zweifach-saure Salz nur in geringer Menge. Durch kochendes Wasser wird es zersetzt, es scheidet sich neutrales Salz: AgO, CrO_3 als ein grünes krystallinisches Pulver aus, das zerrieben aber roth erscheint. Aus der Lösung des sauren Salzes in Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Verdampfen dasselbe neutrale Salz in dunkelgrünen metallglänzenden Rinden ab und es fällt mit rother Farbe nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem chromsauren Kali zersetzt (Warrington). Salpetersäure löst es, aus der Lösung krystallisirt saures Salz.

Aus einer warm bereiteten Lösung von chromsaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit scheidet sich beim Erkalten chromsaures Silberoxyd-Ammoniak: $AgO, CrO_3 + 2H_3N$ aus, welches isomorph ist mit der entsprechenden Schwefelsäure-Verbindung (Mitscherlich).

Molybdänsaures Silberoxyd. Das neutrale Salz: AgO, MoO_3 ist ein gelblicher flockiger Niederschlag. Es existirt auch ein saures Salz, für welches Svanberg und Struve die Formel: $AgO, 3MoO_3 + AgO, 2MoO_3$ geben (Journ. für prakt. Chemie Bd. 44, S. 257 ff.).

Wolframsaures, antimonsaures und tantalsaures Silberoxyd sind weisse Niederschläge (Berzelius).

Tellursaures Silberoxyd. Das neutrale Salz: AgO, TeO_3 ist ein dunkelgelber Niederschlag. Von Wasser wird es zerlegt, es entsteht ein braunes basisches Salz, nach dem Kochen mit Wasser der Formel: $3AgO, 2TeO_3$ entsprechend. Eine Lösung des Salzes in Ammoniakflüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt und verdampft, giebt das noch basischere Salz: $3AgO, TeO_3$. — Mit den sauren Kalisalzen der Tellursäure können auch entsprechende Silbersalze erhalten werden. Sie sind unlöslich (Berzelius).

Arsenigsaures Silberoxyd und arsensaures Silberoxyd sind schon bei Arsen S. 477 und 487 besprochen worden.

Zur Bestimmung und Scheidung des Silbers. — Die Eigenschaft des Silbers, aus den Lösungen fast aller seiner Salze durch Salzsäure oder Chlorüre als Chlorsilber vollständig gefällt zu werden, macht im Allgemeinen die Bestimmung und Scheidung des Metalls zu einer sehr leichten Operation. Die Fällung wird am besten mittelst Salzsäure aus der erwärmten Lösung bewerkstelligt und nach der Fällung wird tüchtig durchgerührt oder geschüttelt, damit die, die Flüssigkeit trübenden Partikelchen von dem Niederschlage niedergerissen werden. Nach erfolgter Klärung sammelt man das Chlorsilber auf einem bei 100° C. getrockneten und zwischen Uhrschälchen (Bd. II. 2. S. 205) genau gewogenen Filter oder auf einem Filter, zu welchem man ein zweites als Tara gemacht hat, wäscht mit warmem Wasser vollständig aus, trocknet

bei 100° C. und wägt. Es wird auf diese Weise ein genaueres Resultat erhalten, als wenn man das Chlorsilber, so weit es angeht, vom Filter nimmt, im Tiegel schmilzt und das Filter mit dem Reste des Niederschlags verbrennt. Bei dem Verbrennen des Papiers wird nämlich stets Silber aus dem Chloride reducirt, und ausserdem lässt sich das geschmolzene Chlorsilber nur mühsam aus dem Tiegel bringen. Hat man die Fällung des Chlorsilbers sehr heiss ausgeführt und den Niederschlag durch Umrühren gut vereinigt, so kann man die Flüssigkeit von demselben so gut wie vollständig abgiessen; dann spühlt man das Chlorsilber in ein Porzellanschälchen, wäscht es darin, durch wiederholtes Erwärmen mit kleinen Mengen Wasser und Abgiessen, vollständig aus, trocknet es in den Schälchen und wägt es in diesem. Nach Entfernung des Chlorsilbers bestimmt man das Gewicht des Schälchens; die Differenz ergiebt das Gewicht des Chlorsilbers.

Befindet sich neben dem Silber Blei in der Lösung, so kann doch die Fällung des Silbers durch Salzsäure ausgeführt werden, wenn man nur die Lösung hinreichend stark verdünnt. Der Niederschlag ist anhaltend mit heissem Wasser auszusüssen. Anstatt der Salzsäure kann auch eine Lösung von Chlorblei zur Fällung angewandt werden.

Die Scheidung aus Blei lässt sich auch durch Ameisensäure bewerkstelligen. Man sättigt die Lösung mit reinem Alkali und erwärmt sie mit ameisensaurem Alkali so lange, bis sich nicht mehr Kohlensäure entwickelt. Das Silber scheidet sich metallisch aus. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass man das Blei vom Silber auch durch Schwefelsäure trennen kann.

Ist neben dem Silber Quecksilberoxydul vorhanden, so wird dies durch Erhitzen der Lösung mit Salpetersäure, eventuell Eindampfen derselben unter Zusatz von Salpetersäure, in Quecksilberoxyd umgewandelt. Zur Fällung muss dann Salzsäure angewandt werden, darf man nicht Kochsalzlösung nehmen, weil diese bei Gegenwart von Quecksilber in der Flüssigkeit ein ungenaues Resultat giebt. Ein reichlicher Zusatz von essigsaurem Natron hebt übrigens die nachtheilige Wirkung des Quecksilbers auf (siehe unten Probiren der Münzen).

Ist man genöthigt, das Silber aus Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, so wird der erhaltene Niederschlag von Schwefelsilber, nachdem derselbe vollständig ausgewaschen, mit dem Filter durch Salpetersäure oxydirt und aus der entstandenen Lösung wird dann das Silber durch Sälzsäure gefällt.

Sind neben dem Silber Körper vorhanden, welche dessen Fällung durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff hindernd entgegentreten, wie z. B. Cyan in manchen Fällen, so muss man diese durch Eindampfen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure zerstören.

Viele Silberverbindungen hinterlassen beim Glühen reines Silber, so z. B. viele Silbersalze, dies ist dann natürlich der einfachste Weg zur Bestimmung des Silbers in denselben.

Von der volumetrischen Bestimmung des Silbers in Münzen u.s.w. wird unten bei dem Probiren der Münzen geredet werden.

Legirungen des Silbers. Das Silber lässt sich mit den meisten Metallen zusammenschmelzen, so mit Kupfer, Gold, Blei, Zink u.s.w.

Da das reine Silber sehr weich ist, so verarbeitet man mit geringen Ausnahmen, sowohl zu Münzen als auch zu Silbergeräthschaften, die härteren Legirungen des Silbers mit Kupfer. Der Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber wird bei uns auf die Weise bezeichnet, dass man die Lothe reinen Silbers angiebt, welche in der Mark, das heisst, in 16 Lothen (à 18 Grän) der Legirung enthalten sind. Die feine Mark enthält 16 Loth Feinsilber. Die legirte Mark wird rauhe Mark oder beschickte Mark genannt. Silber ist 15löthig, wenn es in der Mark 15 Loth Feinsilber, 12löthig, wenn es 12 Loth Feinsilber enthält. — In Frankreich wird das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ bezeichnet und der Feingehalt des legirten Silbers in Tausendtheilen ausgedrückt; Silber von $^{990}/_{1000}$ enthält daher in 1000 Thln. 990 Thle. Feinsilber.

Bei den Münzen wird der Feingehalt das Korn genannt; das Gewicht, welches sie haben sollen, heisst das Schrot. Remedium ist die Abweichung, welche die Münzen in Schrot und Korn zeigen dürfen, ohne für unrichtig zu gelten. Der Gehalt der Münzen an Feinsilber wird auch durch die Anzahl gewisser Münzstücke ausgedrückt, welche aus der feinen Mark geprägt werden sollen (Münzfuss). So ist nach dem Zwanzigguldenfusse, oder Conventionsfusse, in zwanzig Gulden eine Mark Feinsilber enthalten. Die Ausdrücke Einundzwanzigguldenfuss (Courantfuss), $24^1/_2$ Guldenfuss, Vierzehnthalerfuss, welcher mit dem 21 Guldenfuss übereinstimmt, werden hiernach verstanden.

Nach der Münzconvention vom 30sten Juli 1838 ist die Münzmark für alle Zollvereinsstaaten auf 233,855 Grammen festgesetzt. Die Vereinsmünze, gleich 2 Thalern nach dem 21 Guldenfusse und $3^1/_2$ Gulden nach dem $24^1/_2$ Guldenfusse, ist zu $^9/_{10}$ Feingehalt und $^1/_{10}$ Zusatz ausgeprägt worden; $6^3/_{10}$ Stück aus der rauhen, 7 Stück aus der feinen Mark mit $^3/_{1000}$ Remedium im Feingehalte und $^3/_{1000}$ Remedium im Gewichte.

Die Staaten, welche den Vierzehnthalerfuss angenommen haben (Preussen, Sachsen, Braunschweig u. a.) prägen Thaler zu $10^1/_2$ Stück aus der rauhen Mark zwölflöthigen Silbers, und Sechstelthaler aus $8^1/_3$ löthigen Silber, also zu $43^3/_4$ Stück aus der rauhen und 84 Stück aus der feinen Mark. In der Scheidemünze soll die feine Mark zu 16 Thaler (24 Gulden) ausgebracht werden.

Ein Thaler enthält hiernach $20^4/_7$ Grän oder $1^1/_7$ Loth Feinsilber; 6 Sechstelthaler enthalten eben so viel. 30 Preuss. Silbergroschen enthalten 1 Loth Feinsilber; sie bestehen aus $^2/_9$ Silber und $^7/_9$ Kupfer, sind also $3^5/_9$löthig.

Die Braunschweigischen Eingutegroschenstücke sind 5löthig, 120

aus der rauhen Mark; die Sechspfennigstücke $3^1/_2$löthig, 168 aus der rauhen Mark.

Hannover prägt auch Thaler aus sogenanntem feinem Silber oder Harzsilber, welche einen Feingehalt von 15 Loth 16 Grän zeigen.

Das französische Silbergeld ist zu $^{900}/_{1000}$ (14 Loth 7,2 Grän) ausgeprägt, hat also gleichen Feingehalt mit den Zweithalerstücken des Zollvereins. Ein Francstück wiegt 5 Grammen, 100 Francs wiegen daher $^1/_2$ Kilogramme.

Das Standard-Silber Englands ist eine Legirung aus 222 Thln. Silber und 18 Thln. Kupfer. Es werden aus dem Troypfund dieses Silbers 66 Schillinge geprägt.

In Bezug auf die Abnutzung der Münzen durch Reiben aneinander, sind von Karmarsch Versuche angestellt worden. Die Abnutzung zeigte sich am geringsten bei 5löthigem Silber und stieg mit dem Feingehalte. Wurde sie bei 5löthigem Silber = 1,000 gesetzt, so war sie bei 12löthigem = 2,298, bei 14 Loth 7,2 Grän Feingehalt = 3,920, bei 15 Loth 16 Grän Feingehalt = 9,52. Je grösser übrigens die Münzstücke, desto kleiner war die Abnutzung. Während nun die grössere Dauer und die Forderung, dass die Silbermünzen vom kleinsten Werthe ein nicht zu kleines Volumen besitzen, für eine kupferreichere Legirung sprechen, nöthigen Rücksichten auf Schönheit — denn nur Münzen, welche mindestens 12löthig sind, behalten im Verkehr die Silberfarbe — und auf bequemes Format der Münzen von höherem Werthe, so wie der Umstand, dass der Kupferzusatz nicht vergütet wird und dass sich die Kosten des Prägens und Ausschmelzens mit grösseren Kupfergehalten steigern, zu silberreicheren Legirungen. Karmarsch empfiehlt $13^1/_2$löthiges Silber und giebt ihm den Vorzug vor der Legirung, welche $^9/_{10}$ Silber enthält (Journal für prakt. Chemie, Bd. 43, S. 193.). — Levol empfiehlt die Legirung aus 718,93 Silber und 281,07 Kupfer ($11^1/_2$löthig), welche der Formel $Ag_3\,Cu_4$ entspricht, weil diese allein beim Erstarren gleichartig bleibe (?), alle übrigen Legirungen ungleichartige Gemische dieser Legirung entweder mit Silber oder Kupfer seien. Er fand z. B. in den französischen Münzen, die, wie angegeben, aus 900 Silber und 100 Kupfer bestehen, in Stücken von derselben Mischung, den Gehalt an Silber um 3,14 Theile differiren.

Das Verfahren zur Darstellung der Silbermünzen ist im Allgemeinen das Folgende. Man schmilzt Silber und Kupfer in Graphittiegeln in dem erforderlichen Verhältnisse, nimmt nach dem Umrühren die Probe, um die Richtigkeit des Gehalts zu bestätigen, und giesst dann die Legirung in eiserne Zainformen. Die erhaltenen Zaine werden hierauf zwischen stählernen Walzen, unter bisweiligem Ausglühen in einer Muffel, bis zur erforderlichen Stärke ausgewalzt, und aus den so entstandenen Blechen werden, mittelst eines Durchstosses, die runden Platten von der Grösse der Münzen ausgeschlagen. Nachdem diese ausgeglüht sind, werden sie justirt, das heisst gewogen, und die zu leichten zum Ein-

schmelzen zurückgelegt, die zu schweren abgehobelt oder abgefeilt. Hierauf werden sie blank oder weiss gesotten, nämlich mit verdünnter Schwefelsäure (früher mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz) gekocht, welche die Oberfläche in Feinsilber verwandelt, indem sie Kupfer von derselben auflöst. Die getrockneten Platten werden schliesslich geprägt und gerändert.

Zu Silbergeschirren wird an verschiedenen Orten Silber von verschiedener Löthigkeit verarbeitet. Die Löthigkeit ist entweder von dem Staate vorgeschrieben und wird von diesem controlirt, oder die Zunft der Goldschmiede führt die Aufsicht über dieselbe. In Berlin wird 12löthiges Silber verarbeitet; in Augsburg, Nürnberg, Wien 13löthiges, in Schweden verarbeitet man das Silber zu 13 Loth $4^1/_2$ Grän, in Paris 14 Loth $10^4/_5$ Grän fein (912,5).

Das Probiren des Silbers. — Die Bestimmung des Silbergehalts, des Feingehalts, der Silbermünzen, der Silberbarren und der Silbergeräthe wird das Probiren des Silbers genannt.

Annähernd bestimmt man den Gehalt durch den Probirstein (Kieselschiefer) und die Probirnadeln. Von den letzteren hat man 16 Stück von 1 bis 16 Loth Feingehalt. Feinsilber giebt auf dem Probirstein einen weissen Strich, mit Kupfer legirtes Silber giebt einen röthlichen Strich, und zwar einen um so mehr ins Rothe sich ziehenden, je grösser der Gehalt an Kupfer ist. Man vergleicht nun die Farbe des Strichs der zu prüfenden Legirung mit der Farbe des Strichs der verschiedenen Probirnadeln. Man hat bei dieser Prüfung zu beachten, dass häufig die Oberfläche der Legirungen durch Ansieden silberreicher gemacht ist, und dass sich dann beim Zerschneiden die silberreiche Legirung auch über die Schnittfläche zieht.

Das genaue Probiren geschieht entweder durch Cupellation (Abtreiben) oder auf nassem Wege.

Die Cupellation, das früher ausschliesslich befolgte Verfahren, besteht darin, dass man in einem Schälchen, der Capelle, aus Knochenasche, eine gewogene Menge der Legirung mit einer passenden Menge Blei zusammen erhitzt, und bei Luftzutritt so lange geschmolzen erhält, bis die Oxyde der unedlen Metalle in der Bleiglätte gelöst von der porösen Masse der Capelle aufgesogen worden sind. Auf der Capelle bleibt dann ein halbkugelförmiges Korn von reinem Silber, welches gewogen wird. Die Cupellation ist, wie man sieht, das zur Gewinnung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei und das zur Reinigung des Silbers angewandte Abtreiben (S. 328 und 720).

Da bei der Cupellation ein Verlust von einigen Tausendteln Silber unvermeidlich ist und da leicht dabei ein noch grösserer Verlust stattfinden kann, so ist jetzt meistens an die Stelle derselben das Probiren auf nassem Wege getreten, wodurch sehr genaue Resultate erhalten werden. Im Wesentlichen besteht das Probiren auf nassem Wege darin, dass die Lösung einer gewogenen Menge des zu prüfenden Silbers mit

einer titrirten Kochsalzlösung gefällt wird. Aus der Menge der verbrauchten Kochsalzlösung ergiebt sich der Gehalt an Silber.

Wie schon oben gesagt, pflegt der Gehalt an Silber entweder in Loth und Grän oder in Tausendteln ausgedrückt zu werden. Je nachdem die eine oder andere Gehaltsangabe an einem Orte üblich ist, bedient man sich zum Abwägen der Probe entweder eines Gewichts, dessen Einheit, die Probirmark, gleich ist $^1/_{16}$ Loth, oder aber des Grammengewichts. Die Probirmark ist in 16 Loth und jedes Loth in 18 Grän getheilt, so dass also die Probirmark 288 Grän hat.

Zur Cupellation, zum Abtreiben, bedarf man eines Ofens wie ihn Fig. 80 zeigt. Bei *D* ist, auf zwei Eisenstäben, die Muffel von daneben gezeichneter Form (Fig. 81) eingesetzt. Die Muffel ist ein halber Cylinder aus feuerfestem Thon, in der Hinterwand und an den Seiten mit schmalen Oeffnungen versehen. In diese Muffel kommen die zum Abtreiben bestimmten Capellen.

Fig. 80.



Fig. 81.

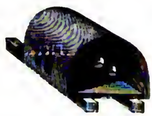


Fig. 82.



Die Capellen (Fig. 82) werden auf folgende Weise angefertigt. Man pulvert weissgebrannte Schafsknochen, schlämmt die feinsten Theilchen ab, mengt das Zurückbleibende mit $^1/_4$ des Volumens gut ausgelaugter Holzasche und presst aus dem Gemenge, in einer messingenen Form, Schälchen, deren Innenseite mit einem sehr dünnen Brei von sehr fein gepulverter Knochenasche ausgestrichen wird. Diese Capellen werden langsam an der Luft getrocknet.

Soll abgetrieben werden, so stellt man die Capellen in die Muffel, füllt den Ofen von oben ganz mit todten Kohlen und lässt diese langsam sich entzünden, indem man einige glühende Kohlen oben auf legt. Haben die in den hinteren Theil der Muffel gestellten Capellen einige

Zeit lang hellroth geglüht, so fasst man mit einer Zange (Kluft) das für die Probe erforderliche Blei und trägt es auf die Capellen. Waren diese nicht genügend erhitzt, so wird das Blei, wenn es geschmolzen, durch das Entweichen von Kohlensäure aus der Knochenerde umhergeschleudert.

Sobald das Blei zu treiben beginnt, das heisst eine metallisch glänzende Oberfläche zeigt und Bleidämpfe ausstösst, trägt man die abgewogene Probe der Legirung ein. Bei genügender Hitze löst sich dieselbe bald in dem Blei und dann beginnt das Treiben von Neuem.

Bis zu diesem Zeitpunkte lässt man die Capellen etwa in der Mitte der Muffel stehen, zieht sie aber nun sofort nach der vorderen Oeffnung hin, um bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst starkem Luftzutritt das Treiben fortzusetzen, bis nur noch wenig Blei in der Legirung vorhanden ist, und eine Steigerung der Temperatur erforderlich wird, um das Metall im Fluss zu erhalten und den Rest des Bleis zu oxydiren, was durch Zurückschieben der Capellen nach der Mitte der Muffel zu leicht gelingt.

Bei dem Verschwinden des letzten Antheils von Blei bedeckt sich das vorher blank schmelzende Korn einen Augenblick mit einem regenbogenfarben schillernden Häutchen — während vorher glühende Tröpfchen darauf zu schwimmen scheinen — worauf das Korn noch einmal lebhaft leuchtet und dann langsam erstarrt. Erst dann darf man die Capelle aus dem Ofen nehmen, weil bei raschem Erkalten das Silber durch plötzliches Entweichen von absorbirtem Sauerstoff leicht spratzt, in kleinen Kügelchen umhergeworfen wird oder schwammähnliche Auswüchse erhält, wobei so häufig Verlust entsteht, dass eine Probe, welche gespratzt hat, stets als eine misslungene anzusehen ist.

Zweckmässig ist es, das Blei recht heiss einzuschmelzen, dann, sobald die Probe darin gelöst ist, rasch abzukühlen, das Blicken des Silber-Korns aber bei nicht zu niedriger Temperatur erfolgen zu lassen. Man gewinnt an Zeit, wenn das Blei für sich stark erhitzt wurde, und es ist ein starkes Erhitzen besonders dann erforderlich, wenn die Legirung viel unedle Metalle enthält, namentlich Zinn, was häufig der Fall. Bei langsamem Einschmelzen bildet sich dann nämlich leicht soviel Zinnoxyd, dass dies nicht mehr von dem Bleioxyd gelöst und in die Capelle geführt werden kann. Sieht man dies, so hilft man sich durch Aufbringen von etwas Glätte, welche das Zinnoxyd löst und in die Capelle führt.

Lässt man das Treiben bei höherer Temperatur als gerade nothwendig, vor sich gehen, so steigert sich der ohnedem schon unvermeidliche Silberverlust leicht auf $^{3}/_{1000}$ und mehr, weil eine grössere Menge Silber als sonst mit dem Bleirauche weggeht und weil die von der Capelle eingesogene Bleiglätte mehr silberhaltig wird als bei kühlem Treiben.

Vernachlässigt man, die Temperatur gegen das Ende des Treibens zu steigern, so erstarrt die Probe ehe alles Blei oxydirt ist. In die-

sem Falle ist die obere convexe Seite des Korns nicht blank, häufig stellenweise mit einem Oxydhäutchen bedeckt, die untere Fläche aber glatt und nicht schwammähnlich, nicht mit kleineren oder grösseren Löchern, welche jede gut abgetriebene Probe zeigt.

Von jeder zu untersuchenden Legirung macht man zwei Proben zu gleicher Zeit, die Probe und die Gegenprobe. Man wägt zu dem Ende jedesmal $^1/_2$ Mark oder $^1/_2$ Gramme ab, indem man mit der Feile so lange von den einzelnen Stückchen wegnimmt, bis die Wage genau einsteht, und wickelt die Stückchen, welche nicht gar zu klein sein sollen, in ein, etwa einen Quadratzoll grosses Blättchen Briefpapier, um sie bequemer mit der Kluft in die Capelle eintragen zu können.

Nach vollendetem Abtreiben legt man die Proben auf beide Wagschalen, um sich zu überzeugen, dass sie gleiches Gewicht besitzen, dann erst wiegt man beide zusammen aus.

Was die zum Abtreiben erforderlichen Bleimengen betrifft, so müssen diese um so grösser sein, je mehr unedle Metalle mit dem Silber legirt sind. Das 16fache Gewicht der Probe an Blei genügt, um alles Kupfer u. s. w. zu verschlacken und in die Capelle zu führen, selbst wenn nur Spuren von Silber vorhanden sind. Wenn die Silberlegirung die Hälfte an unedlem Metall enthält, pflegt man das 16fache Gewicht an Blei auf die Capelle zu setzen: bei einem Feingehalt von 60, 70, 80, 90, 95 Proc. Silber die 14-, 12-, 10-, 7-, 3fache Bleimenge *).

Wie schon oben gesagt, ist bei der Cupellation ein Verlust unvermeidlich, wird also durch dieselbe der Gehalt geringer gefunden als er wirklich ist. Der Verlust ist verschieden nach dem Feingehalt der Legirung, nach der Beschaffenheit des Ofens und nach anderen Umständen, und jeder Probirer muss ihn für die Art und Weise, wie er arbeitet, ermitteln und den gefundenen Feingehalt darnach corrigiren. In der Pariser Münze ist folgende Correctionstabelle adoptirt, welche ich hier gebe, um den Betrag des Verlustes zu veranschaulichen:

*) Nach gütigen Mittheilungen des Herrn Prof. Varrentrapp, Wardein an hiesiger Münze.

Wirklicher Feingehalt.	Gefundener Feingehalt.	Differenz.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Die gewöhnliche Prüfung einer Kupfer-Silberlegirung auf nassem Wege ist eine Maassanalyse. Die Kochsalzlösung wird so titrirt, dass 100 CC. derselben genau 1 Grm. (1000 Milligramme) reines Silber ausfällen. Man löst nun 1 Grm. der zu prüfenden Legirung in 5 bis 6 Grm. reiner Salpetersäure und giebt zu dieser Lösung, welche in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel angefertigt worden ist, von der in einer Bürette oder Maassröhre befindlichen Kochsalzlösung so lange hinzu, bis ein Tropfen derselben nicht mehr eine Fällung hervorbringt. Nach jedem Zusatz von Kochsalzlösung schüttelt man die Flasche tüchtig, damit sich das Chlorsilber zu grösseren Flocken vereinige, rasch zu Boden sinke und die Flüssigkeit sich vollständig kläre. Die leiseste Trübung, welche die Kochsalzlösung dann noch hervorbringt, ist so sicher zu erkennen. Die Anzahl der verbrauchten CC. Kochsalzlösung zeigt den Procentgehalt der Legirung an Silber an. Sind z. B. 90 CC. verbraucht worden, so beträgt der Feingehalt 90 Proc. oder $^{900}/_{1000}$, das ist 14 Loth $7^2/_{10}$ Grän $\left(\frac{900 \,.\, 288}{1000 \,.\, 18}\right)$.

Die Genauigkeit wird natürlich sehr erhöht, wenn man zur Beendigung des Versuchs eine zehnfach verdünnte Kochsalzlösung (Zehentlösung) anwendet, von welcher dann jedes CC. $^1/_{10}$ Proc., das ist $^1/_{1000}$ Silber anzeigt.

Man erkennt, dass dieses maassanalytische Probiren viel Zeit in Anspruch nimmt, wenn eine Legirung von unbekanntem Feingehalte vorliegt. Man muss dann mit dem Zugeben der Kochsalzlösung sehr vorsichtig sein, um den Punkt nicht zu überschreiten, wo dadurch keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Ganz anders ist es, wenn der Feingehalt der Legirung schon annähernd bis auf einige Tausendtel bekannt ist, oder durch die Cupellation schon vorläufig ermittelt worden ist. Man wägt dann von der Legirung so viel zur Prüfung ab, als annähernd 1 Grm. reinem Silber entspricht, giebt von der Kochsalzlösung sogleich 100 CC. hinzu, schüttelt und prüft nun mit einer Zehent-Kochsalzlösung

oder mit einer Zehent-Silberlösung, ob noch Silber oder Kochsalzlösung in Ueberschuss vorhanden ist und in welcher Menge.

Auf diese Weise wird nun in der That das Probiren in den Münzen ausgeführt. Man bedarf dazu, wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, der Normal-Kochsalzlösung, von welcher 100 CC. (1 Decilitre) 1 Grm. Silber fällen, ferner der Zehent-Kochsalzlösung, von welcher 1000 CC. (1 Litre) 1 Grm. Silber fällen, und endlich einer Zehent-Silberlösung, welche in 1000 CC. (1 Litre) 1 Grm. Silber enthält und welche also ihr gleiches Volumen Kochsalzlösung ausgleicht.

Das Verfahren selbst wird sich am besten an einem Beispiele veranschaulichen lassen. Angenommen, es soll ermittelt werden, ob eine Münze den richtigen Feingehalt besitze. Der gesetzliche Feingehalt soll $\frac{900}{1000}$ sein, mit einem Remedium von $\frac{3}{1000}$ im Korn (Vereins-Zweithalerstücke, franz. Münzen). Das gesetzliche Minimum des Feingehalts ist hiernach $\frac{897}{1000}$. Man wägt nun von der Münze so viel ab, als bei dem Minimum des Gehalts 1 Grm. reinem Silber entspricht, das ist 1,115 Grm. (897 : 1000 = 1000 : 1115), löst diese in 5 bis 6 Grm. Salpetersäure in der Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, giebt, nach erfolgter Auflösung 100 CC. der titrirten Kochsalzlösung hinzu und schüttelt dann die verschlossene Flasche tüchtig, wobei sie in ein Blechfutteral gesteckt wird, um das Licht auszuschliessen.

War nun der Gehalt der Münze genau $\frac{897}{1000}$, so wird alles Silber ausgefällt sein und es wird sich auch kein Ueberschuss von Kochsalz in der geklärten, über dem Chlorsilber stehenden Flüssigkeit finden. War der Feingehalt grösser, so muss in der Flüssigkeit noch Silber vorhanden sein, war er kleiner, so muss im Gegentheil noch Kochsalz darin enthalten sein.

Um zu ermitteln, welcher Fall stattfindet, giebt man zu der Flüssigkeit, nachdem sie durch Schütteln völlig geklärt ist, 1 CC. der Zehent-Kochsalzlösung, welche $^1/_{1000}$ Grm. (1 Milligramm) Silber fällen kann. Ist noch Silber in der Flüssigkeit vorhanden, so zeigt sich beim Zugeben der Kochsalzlösung eine deutliche weisse Wolke; man schüttelt dann wiederum tüchtig, um die Flüssigkeit zu klären und setzt dann abermals 1 CC. der Zehent-Kochsalzlösung hinzu. Wird auch dadurch noch eine Trübung hervorgebracht, so schüttelt man, und fügt nochmals 1 CC. der Kochsalzlösung hinzu. So operirt man fort, bis die Flüssigkeit auf erneueten Zusatz von 1 CC. der Kochsalzlösung völlig klar bleibt, als Beweis, dass nunmehr alles Silber gefällt ist. Nehmen wir an, dass noch das vierte CC. der Kochsalzlösung eine Trübung erzeugt hätte, dass aber auf Zusatz des fünften CC. der Lösung die Flüssigkeit klar geblieben wäre, so beweist dies, dass nach Fällung von 1 Grm. Silber aus der Flüssigkeit durch die 100 CC. Normal-Kochsalzlösung noch mindestens

$^3/_{1000}$ Grm. Silber (3 Milligramme) in der Flüssigkeit zurückgeblieben sind. Da auch das vierte CC. der Zehent-Kochsalzlösung noch eine Trübung hervorgebracht hat, das fünfte CC. aber nicht, so ist es klar, dass höchst wahrscheinlich die Flüssigkeit nicht völlig $^4/_{1000}$ Grm. Silber enthielt und dass man der Wahrheit bis auf ein halbes Tausendtel nahe kommt, wenn man $3^1/_2$ Tausendtel Grm. Silber in der Flüssigkeit annimmt. Der wirkliche Feingehalt der Münze ist also $897 + 3^1/_2 = 900^1/_2$ Tausendtel.

Wenn aber schon das erste CC. der Zehent-Kochsalzlösung keine Trübung mehr in der mit 100 CC. Normallösung versetzten und geschüttelten Silberlösung hervorbringt, so ist es klar, dass der Feingehalt der Münze nicht über $\frac{897}{1000}$ beträgt, und dass er wahrscheinlich oder doch möglicherweise geringer ist. Um dies zu ermitteln, giebt man nun zu der Flüssigkeit zuerst 1 CC. der Zehent-Silberlösung, um das zugesetzte CC. der Zehent-Kochsalzlösung zu neutralisiren, das heisst zu fällen und unwirksam zu machen, und klärt die Flüssigkeit durch Schütteln. Hierauf setzt man wiederum 1 CC. der Zehent-Silberlösung hinzu. Entsteht dadurch keine Trübung, so ist der Feingehalt der Münze genau $\frac{897}{1000}$; entsteht aber dadurch eine Trübung, so schüttelt man, giebt ein zweites CC. der Silberlösung hinzu und so fort bis keine Trübung mehr eintritt. Von den verbrauchten CC. der Silberlösung (das erste zur Ausgleichung der Zehent-Kochsalzlösung zugesetzte wird natürlich nicht mitgerechnet) zieht man $1^1/_2$ ab, nämlich, für das letzte CC., welches keine Trübung mehr hervorbrachte, und $^1/_2$ für das vorletzte, der Rest giebt die Tausendtel Silber, welche an $\frac{897}{1000}$ des Feingehalts fehlen. Angenommen man habe 3 CC. der Zehent-Silberlösung verbraucht, so beträgt der Feingehalt $\frac{897}{1000} - \frac{1^1/_2}{1000} = 895^1/_2$ Tausendtel.

In den Münzwerkstätten wird von der für die Münzen bestimmten, schmelzenden Legirung, ehe man dieselbe in Zaine giesst, eine Probe geschöpft, durch Eingiessen in Wasser granulirt und dann probirt. Wäre der Gehalt bei diesem Probiren so gefunden worden, wie es im letzten Beispiele angegeben, nämlich zu $895^1/_2$ Tausendtel und sollten die Münzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$ oder als Minimum von $\frac{897}{1000}$ haben, so müsste natürlich der schmelzenden Legirung noch Silber in dem betreffenden Verhältnisse zugesetzt werden. Man kennt die Menge des Einsatzes in dem Tiegel, es lässt sich daher die Menge des zuzusetzenden Silbers leicht berechnen.

Da man in den Münzwerkstätten täglich eine grosse Anzahl von Versuchen zu machen hat, so ist es wichtig, Apparate zu gebrauchen,

welche es gestatten, die Versuche möglichst rasch und genau auszuführen. Es sind im Allgemeinen die folgenden.

Die Normal-Kochsalzlösung befindet sich in einem grossen Glasgefässe *V* Fig. 83, das völlig geschlossen ist und in welches die Luft nur durch eine Mariotte'sche Röhre *u v* eindringen kann. An diesem Gefässe, welches im Laboratorium hoch steht, ist die mit dem Hahne *r* versehene zweischenklige Röhre *c d e* befestigt. Die bei *c* eingekittete Glasröhre *c b* enthält ein Thermometer und an derselben ist bei *b* die Pipette *A* befestigt, welche bis an eine Marke im oberen engeren Theile 100 CC. (1 Deciliter) der Normal-Kochsalzlösung fasst. Die metallene Fassung, wodurch die Pipette mit der Glasröhre verbunden ist, trägt zwei Hähne *r'* und *r''* (Fig. 84), deren Zweck sogleich betrachtet werden soll.

Fig. 83.

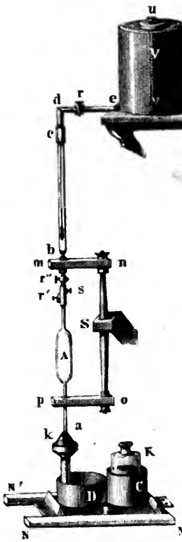


Fig. 84.



Der Probirer verschliesst die Oeffnung *a* der Pipette mit dem Finger, öffnet die beiden Hähne *r'* und *r''* und die Kochsalzlösung fliesst in einem dünnen Strahle in die Pipette, ohne deren obere engere Röhre zu verstopfen, weil die eingeschlossene Luft frei durch den Hahn *r'* (Lufthahn) entweichen kann, durch welchen ein nach Aussen mündender, kleiner Canal hindurch geht. Sobald die Pipette bis über die Marke gefüllt ist, werden die beiden Hähne geschlossen. Die Flasche, worin sich die Lösung der Legirung in Salpetersäure befindet, wird in den Behälter *C* des zwischen *N M* und *N' M'* liegenden Schiebers gestellt, in dessen zweiten Behälter *D* sich eine Vorrichtung, das sogenannte Wischzeug befindet, ein Träger, welcher oben einen mit Leinwand überzogenen Schwamm *K*, eine Art Tampon trägt.

Der Probirer schiebt den Schieber so, dass das Wischzeug die Mündung *a* der Pipette berührt, öffnet dann vorsichtig den Hahn *r'* (oder einen besonders dazu vorhandenen, sehr engen Lufthahn *s*), lässt die

Flüssigkeit sehr langsam genau bis zur Marke abfliessn und schliesst dann den Hahn wieder. Das Wischzeug nimmt den letzten Tropfen der Flüssigkeit weg, welcher an der Ausflussöffnung der Pipette hängen bleiben würde.

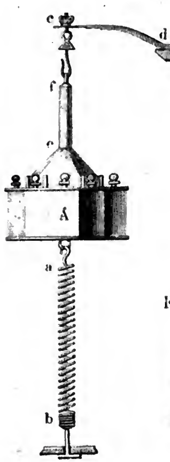
Nunmehr schiebt der Probirer die Flasche mit der Lösung unter die Pipette, öffnet den Hahn *r''* und lässt den Inhalt der Pipette in die Lösung fliessen. Der letzte Tropfen bleibt an der Oeffnung hängen, man lässt denselben unberücksichtigt, weil die Pipette so graduirt ist, da die in vollem Strahle fliessende Menge der Flüssigkeit genau 100 CC. beträgt.

Da man meistens eine grosse Zahl von Versuchen zugleich macht, so hat man eine Reihe von numerirten Flaschen, in deren jede die Lösung der betreffenden Menge einer Legirung sich befindet. Um die Auflösung zu beschleunigen, stellt man wohl alle Flaschen in die Abtheilungen eines Trägers, Fig. 85, den man, nachdem die Legirungen und die Salpetersäure in die Flaschen gegeben sind, in heisses Wasser setzt. Wenn die Auflösung erfolgt ist, blässt man in jede Flasche, um die salpetrigen Dämpfe daraus zu verjagen, lässt dann die 100 CC. der Kochsalzlösung aus der Pipette in die Flaschen fliessen, verstöpselt sie und stellt sie in einen anderen, mit Abtheilungen versehenen Träger *A* (Fig. 86), welcher an einer Stahlfeder *c d* aufgehängt und unten an der Spirale *a b* befestigt ist. Man schüttelt dann die Flaschen tüchtig einige Minuten lang, den Träger *a* bei dem Griffe *e f* fassend.

Fig. 85.



Fig. 86.



Die Flaschen mit den vollständig geklärten Flüssigkeiten werden nun auf eine schwarze Tafel mit numerirten Abtheilungen gestellt, natürlich jede Flasche auf die Abtheilung, deren Nummer sie trägt. — Die Zehent-Lösungen sind in Flaschen enthalten, in denen eine Röhrenpipette steht, welche bis an eine Marke 1 CC. fasst (Fig. 87). Der Probirer verschliesst die obere Oeffnung der Pipette, welche in der Zehent-Kochsalzlösung steht, zieht die Pipette aus der Lösung und lässt davon bis zur Marke ausfliessen. Er giebt dann dieses Cubikcentimeter Kochsalzlösung in die erste Flasche und auf gleiche Weise in die anderen Flaschen. Er untersucht dann eine Flasche nach der anderen und macht

Fig. 87.



auf der schwarzen Tafel einen Kreidestrich neben jeder Flasche, in welcher eine Trübung entstanden ist.

Die Flaschen werden hierauf wieder in den Schüttelapparat gebracht und bis zur Klärung des Inhalts geschüttelt; dann kommen sie wieder auf die Tafel und es wird von Neuem 1 C C. Zehent-Kochsalzlösung in alle die Flaschen gegeben, in denen vorher eine Trübung entstanden war. So werden nach und nach alle die Flaschen ausgeschlossen, deren Flüssigkeit nicht getrübt wurde. Indem man nun die Anzahl der Kreidestriche zählt, welche neben jeder Flasche gemacht worden sind, eine Zahl, welche die Anzahl der Cubikcentimeter Zehent-Lösung angiebt, welche wirksam war, und indem man von dieser Zahl $^1/_2$ wegnimmt für den letzten Cubikcentimeter, welcher wahscheinlich nicht völlig erforderlich war, erfährt man die Anzahl der Tausendtel, welche man dem angenommenen Feingehalte zusetzen muss, um den richtigen Feingehalt zu haben. Wäre z. B., wie oben, der Feingehalt zu $\frac{897}{1000}$ angenommen, wäre also 1,115 Grm. der Legirung zur Prüfung verwendet worden und fänden sich neben der ersten Flasche 2 Kreidestriche, so würde der Feingehalt der Legirung dieser Flasche $898^1/_2$ Tausendtel betragen.

Es versteht sich von selbst, dass eventuell mit der Zehent-Silberlösung auf gleiche Weise operirt wird, wie mit der Zehent-Kochsalzlösung, aber man nimmt in der Regel den Feingehalt so an, dass er sicher um einige Tausendtel zu niedrig ist, damit man eben nur Zehent-Kochsalzlösung zur Vollendung des Versuches nöthig hat.

Wegen der Volumenveränderung der Normal-Kochsalzlösung durch Temperaturveränderung kann dieselbe natürlich nur bei einer bestimmten Temperatur richtig, das heisst so beschaffen sein, dass der Inhalt der Pipette genau 1 Grm. reines Silber fällt. Meistens wird die Lösung für die Temperatur von 15° C. titrirt, und wenn daher bei dem Versuche die Temperatur, welche man an dem in der Glasröhre eingeschlossenen Thermometer abliest, eine andere ist, so muss eine Correction dieserhalb vorgenommen werden. Die folgende kleine Tabelle zeigt den Betrag der Correction in Tausendteln:

10° — 12°	13° — 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
+ 0,2	0,1	0,0	— 0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0

Für höhere Temperaturen, bis 30° C., steigt die Correction um 0,2 für jeden Temperaturgrad; sie beträgt also bei 23° C. 1,2 u. s. w. Ist also z. B. der Feingehalt bei einer Temperatur von 20° C. zu $\frac{898}{1000}$ gefunden worden, so ist er in Wirklichkeit nur $\frac{897,4}{1000}$.

Da diese Correction immer einige Unsicherheit darbietet, so umgeht man sie meist dadurch, dass man jeden Tag, zugleich mit der Probe der Legirungen, eine Probe mit reinem Silber macht. Diese letztere Probe

giebt dann für den Tag den genauen Titer der Kochsalzlösung, und alle übrigen Proben können danach corrigirt werden.

Man bereitet gewöhnlich eine grosse Quantität der Normal-Kochsalzlösung auf einmal, und benutzt dazu das gewöhnliche Salz des Handels. Man löst das Salz in dem achtfachen Gewichte Wasser, filtrirt die Lösung und verdünnt dieselbe mit soviel Wasser, als erforderlich ist, um die Normallösung zu erhalten, wobei man das Salz als völlig rein annimmt. Als Anhaltspunkt mag bemerkt werden, dass 100 Grm. Salz 18,4 Liter (Kilogramme) Wasser erfordern. Die so erhaltene Lösung hat natürlich nur einen annähernd richtigen Titer; man bestimmt denselben genauer, indem man 100 CC. der Lösung in die Salpetersäurelösung von 1 Grm. reinem Silber giesst, die Flüssigkeit durch Schütteln klärt und dann mittelst einer Zehent-Kochsalzlösung (eventuell Zehent-Silberlösung) die Anzahl der Tausendtel Silber (eventuell Kochsalz) ermittelt, welche ungefällt bleiben. Man erfährt dann die Menge Kochsalz (eventuell Wasser), welches man hinzufügen muss, um den richtigeren Titer der Normallösung zu erhalten. Nach dem Hinzufügen macht man einen neuen Versuch und so fort, bis der Titer völlig genau ist.

Um die Zehent-Kochsalzlösung darzustellen, giebt man 100 CC. der Normallösung in eine Flasche, welche bis an eine, am Halse gemachte Marke 1 Liter fasst, und füllt dann die Flasche bis zur Marke mit Wasser.

Die Zehent-Silberlösung bereitet man durch Auflösen von 1 Grm. Feinsilber in 5 bis 6 Grm. Salpetersäure und Verdünnen der Lösung bis zu einem Liter in der Maassflasche.

Wenn das zu probirende Silber Quecksilber enthält, so giebt die Probe auf nassem Wege ungenaue Resultate, weil das Quecksilber, indem es sich als Chlorür ausscheidet, einen Theil des Kochsalzes zersetzt. Ist die Menge des Quecksilbers einigermaassen beträchtlich, so wird die gefällte Lösung beim Schütteln nicht klar und das ausgeschiedene Chlorsilber schwärzt sich nicht am Lichte. Man erhält indess genaue Resultate, wenn man der Silberlösung vor der Fällung mit der Kochsalzlösung eine gewisse Menge essigsauren Natrons zusetzt, wodurch das Gefälltwerden des Quecksilbers verhindert wird (Levol, Gay-Lussac, Journ. für prakt. Chem. Bd. 38, S. 177). Ueber das Probiren im Allgemeinen siehe: Gay-Lussac, Vollständiger Unterricht über das Verfahren das Silber auf nassem Wege zu probiren; von Liebig übersetzt. Braunschweig, Vieweg. — Die Probirkunst, nach Chaudet: *l'art d'essayer*, von Hartmann, Weimar, Voigt. — Chemisches Handwörterbuch, Artikel: Abtreiben. — Regnault: *Cours de chimie.*

Nach Karmarsch lässt sich bei geprägtem, gepresstem oder gehämmertem, überhaupt gleichmässig verdichtetem Silber der Feingehalt aus dem specifischen Gewichte berechnen. Die empirische Regel dazu ist die folgende: Man ziehe von dem ermittelten specifischen Gewichte die Zahl 8,814 ab, hänge dem Reste zwei Nullen an und dividire diese Zahl,

welche jetzt als ganze Zahl gilt, durch 579. Der Quotient zeigt den Feingehalt in Gränen an.

Es sei z. B. das gefundene specifische Gewicht 10,065, so ist zunächst: 10,065 — 8,814 = 1,251. Dann ist: $\frac{125100}{579} = 216$. Der Feingehalt ist 216 Grän = 12 Loth.

Indem ich im Uebrigen auf die interessante Abhandlung verweise (Journ. für prakt. Chemie Bd. 43, S. 193 u. f.), will ich nur bemerken, dass die Legirungen aus Silber und Kupfer ein geringeres specifisches Gewicht besitzen, als das aus dem Gehalte berechnete, dass also bei dem Legiren eine Vergrösserung des Volumens stattfindet. Dieselbe beträgt $^1/_3$ Proc. bei 13löthigem, $^1/_6$ Proc. bei 11löthigem, $^1/_4$ Proc. bei 9löthigem Silber.

Das Versilbern. — Metalle, wie Kupfer, Messing, Neusilber u. s. w. werden auf sehr verschiedene Weise versilbert. Man unterscheidet: die Versilberung im Feuer, die kalte Versilberung, die nasse Versilberung, die galvanische Versilberung und die Versilberung durch Plattiren.

Im Feuer versilbert man mittelst Silberamalgam, das man durch Auflösen von erhitztem reinen Silber in erwärmtem Quecksilber und Auspressen des flüssigen, silberhaltigen Quecksilbers aus dem breiigen Amalgame darstellt. Man trägt das Amalgam auf die gehörig gereinigten und gebeizten Gegenstände mittelst einer messingenen Kratzbürste auf, welche man zuerst in eine verdünnte Lösung von Quecksilber und Salpetersäure taucht und dann auf das Amalgam drückt, damit etwas von diesem daran haften bleibt. Nach dem Auftragen des Amalgams erhitzt man die Gegenstände zum Austreiben des Quecksilbers bis zum Rothglühen. Durch Wiederholung der Operation lässt sich die Silberschicht verstärken. Die so versilberten Gegenstände sind matt, sollen sie glänzend werden, so muss man sie poliren (siehe Vergolden). — Anstatt des Silberamalgams benutzt man auch ein Gemenge von 1 Thl. durch Kupfer gefälltem Silber, 4 Thln. Salmiak, 4 Thln. Kochsalz und $^1/_4$ Thl. Quecksilbersublimat, das man, mit Wasser zu einem Brei angerührt, auf das sorgfältig gebeizte und mit Weinstein und Kochsalz abgeriebene Metall aufreibt, wodurch dies einen Ueberzug von Silberamalgam erhält. — Für Knöpfe wird ein Teig aus 48 Thln. Kochsalz, 48 Thln. Zinkvitriol, 1 Thl. Quecksilbersublimat und 2 Thln. Chlorsilber empfohlen.

Zur sogenannten kalten Versilberung werden die sorgfältig gereinigten Metallflächen, z. B. Barometer- und Thermometer-Scalen, messingene Kreistheilungen u. s. w. mit einem Gemenge aus 1 Thl. frisch gefälltem Chlorsilber, 1 Thl. Kochsalz, 3 Thln. gereinigter Potasche, $^2/_3$ bis 1 Thl. Schlämmkreide feucht eingerieben. — Stein empfiehlt, ein Gemisch von 1 Thl. salpetersaurem Silberoxyd und 3 Thln. Cyankalium, mit Wasser zu einem dicklichen Brei anzurühren und diesen mit wollenen Läppchen aufzureiben. — Nach Thiede (Uhrmacher in Berlin) er-

halten die Uhrzifferblätter dadurch eine schöne matte, weisse, körnige Versilberung, dass man mit Kupfer gefälltes Silber, mit einer Mischung aus gleichen Theilen zerriebenen Kochsalz und Weinstein, mit den Fingern auf die gut gereinigten Kupfer- oder Bronze-Platten aufreibt.

Zur sogenannten nassen Versilberung (Silbersud) siedet man die mit Salpetersäure gebeizten Metalle (Messing, Bronze, Kupfer) mit der Auflösung eines Gemenges aus 1 Thl. Chlorsilber, 16 Thln. Kochsalz und 16 Thln. gereinigten Weinstein ohngefähr $^1/_4$ Stunde lang in einem irdenen oder emaillirten gusseisernen Gefässe.

Zur galvanischen Versilberung (wie zur Verkupferung, Vergoldung u. s. w.) benutzt man jetzt fast allgemein die galvanische Batterie mit einer Zersetzungszelle, weil diese Einrichtung eine Erwärmung der Zersetzungsflüssigkeit zulässt und weniger Verlust an Silberauflösung (resp. Goldauflösung) verursacht, als die einfache Becquerel'sche constante Kette (Erregungszelle von Becquerel; siehe z. B. S. 270 und S. 272), wo die Lösung in die poröse Scheidewand (Thierblase, Haut) eindringt und dadurch zum Theil verloren geht.

Bequem, billig und einfach ist die Daniel'sche Batterie von folgender Einrichtung der einzelnen Elemente. In ein cylindrisches, einem grossen Bierglase ähnliches Glas, mit geraden Wänden, etwa 6 bis 8 Zoll hoch und 3 bis 4 Zoll weit, stellt man ein Gefäss von gleicher Gestalt, aus nicht glasirter, poröser Thonwaare oder verglühtem Porzellan. In dies Gefäss wird ein hohler Cylinder von amalgamirtem Zink gestellt, den man leicht durch Zusammenrollen aus amalgamirtem Zinkblech *) erhält; in den Zwischenraum zwischen dem Thongefässe und dem Glase kommt ein cylindrisch gerolltes Kupferblech. Die Metallcylinder haben gleiche Höhe mit dem Gefässe und berühren dieses nicht, man kann sie durch eingeklemmte Korkstückchen davon entfernt und festhalten. Sowohl von dem Zinkcylinder als auch von dem Kupfercylinder geht oben ein, ein Paar Zoll langer, ohngefähr einen halben Zoll breiter Streifen aus, den man beim Schneiden des Blechs gebildet hat. Durch diese Streifen, welche man horizontal biegt, wird die Verbindung der einzelnen Elemente (Zink mit Kupfer, Kupfer mit Zink) mittelst Klammern oder Schrauben bewerkstelligt, und an sie werden schliesslich die Pole befestigt. Soll die Batterie in Thätigkeit gesetzt werden, so giesst man in das Thongefäss eine gesättigte Kochsalzlösung, in den Zwischenraum zwischen das Thongefäss und das Glas eine gesättigte Kupfervitriollösung, in welche man noch Krystalle des Salzes werfen kann.

Nach der Grösse oder Menge der zu versilbernden, resp. zu vergoldenden oder zu verkupfernden Gegenstände, und nach der Natur des zu fällenden Metalles, werden 2, 3, 4 Elemente mit einander verbunden,

*) Das Amalgamiren des Zinkblechs geschieht sehr leicht, indem man dasselbe mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (von Quecksilber in Salpetersäure) und mit Quecksilber einreibt.

ja zuweilen reicht ein Element aus. Zum Verkupfern sind mehr Elemente erforderlich als zum Vergolden, zum Vergolden mehr als zum Versilbern.

Um die Batterie ausser Thätigkeit zu setzen, öffnet man die Verbindungen, hebt die Kupfer- und Zink-Cylinder aus den Lösungen, spühlt sie in Wasser ab und reinigt sie sorgfältig *). Die Salzlösung wird weggegossen, ebenso die Kupferlösung, wenn sie die blaue Farbe verloren hat. Die Thongefässe stellt man zum Auslaugen in Wasser.

Brauns empfiehlt sehr die von Smee construirte Batterie, platinirtes Silberblech, umgeben von amalgamirtem Zinkblech, mit einer einzigen erregenden Flüssigkeit aus 1 Thl. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser, welche eine lange andauernde constante Wirkung hat und bei welcher während der Operation keine Gasentwickelung stattfindet. Die metallischen Elemente sind in einem Holzrahmen so befestigt, dass man sie gleichzeitig in die Gefässe mit der Säure tauchen kann. Brauns wendet ausgepichte Bleigefässe an (siehe auch Handwörterb. der Chem. Art. Galvanoplastik). Die Platinirung des Silberbleches geschieht auf folgende Weise. 1 Loth Platin wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in $2^1/_2$ Pfund Regenwasser gelöst und der Lösung 6 bis 7 Loth concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem man die Silberplatten einige Augenblicke in concentrirte Salpetersäure eingetaucht hat, werden sie an den Zinkpol, ein Platinblech an den Kupferpol einer Batterie gehängt. Sie bedecken sich mit einem grauen Ueberzug von Platin. Auch mittelst eines einfachen Zink-Blasen-Apparates lässt sich die Platinirung recht gut bewerkstelligen.

Sehr bekannt ist die Bunsen'sche Batterie (Kohlenbatterie; Coaks-Zink).

Um die Stärke des galvanischen Stroms zu kennen, ist es zweckmässig, die Batterie mit einem Galvanometer in Verbindung zu setzen. Am einfachsten geschieht dies, nach Pelzholdt, auf die Weise, dass man auf einem der Verbindungsdrähte oder Verbindungsstreifen eine kleine Spitze anbringt, und auf diese eine kleine Magnetnadel legt. Stellt man den nicht thätigen Apparat so, dass die Nadel mit dem Drahte parallel steht, also dass sich der Draht in dem magnetischen Meridiane

*) Das Reinigen der Kupfercylinder wird am besten mittelst verdünnter Salzsäure bewerkstelligt; das Reinigen der Zinkcylinder geschieht am besten auf folgende Weise: Man bindet um den zu reinigenden Cylinder einen gut ausgeglühten Kupferdraht und setzt denselben mit einem entsprechenden grossen Stücke Gusseisen in Verbindung, indem man das andere Ende des Kupferdrahtes um dies wickelt. So verbunden legt man die Metalle in ein Gefäss, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet (1 Thl. Säure, 30 Thle. Wasser). Es beginnt am Eisen lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas und die schwarze, das Zink bedeckende Kruste fängt an, sich zu lösen. Man wendet den Zinkcylinder von Zeit zu Zeit, und bürstet ihn auch wiederholt unter Wasser mit einer scharfen Bürste ab. Nachdem er völlig blank, wird er abgespühlt und rasch getrocknet.

befindet, so weicht die Nadel von der normalen Richtung ab, sobald der Apparat in Thätigkeit gesetzt wird, also der galvanische Strom den Draht durchläuft. Die Abweichung ist um so grösser, je kräftiger der Strom, und bringt man unter die Nadel eine kleine Pappscheibe mit Kreistheilung an, so lassen sich die Stärke des Stromes und dessen Beständigkeit erkennen.

Als Zersetzungszelle benutzt man tiefe Porzellanschalen oder gusseiserne emaillirte Gefässe. In diese kommt die Versilberungsflüssigkeit (Vergoldungsflüssigkeit u. s. w.). Die zu versilbernden (oder zu vergoldenden u. s. w.) Gegenstände werden an einem Drahte eingehängt, welcher mit dem positiven Pole (Zinkpole) der Batterie in Verbindung steht. Mit dem negativen Pol wird ein zweiter Draht verbunden, welcher in der Zersetzungszelle in ein angenietetes Platinblech als Anode endigt. Anstatt der Anoden aus Platin wendet man auch zweckmässiger Anoden aus Silberblech (resp. Goldblech) an, welche in der Zersetzungsflüssigkeit sich lösen in dem Maasse als die Versilberung (resp. Vergoldung) vorschreitet. Die Flüssigkeit wird dabei also nicht erschöpft, sondern erhält sich constant, und man kann aus dem Gewichtsverluste der Anode die Menge des gefällten Silbers und Goldes ermitteln. Die Leitungsdrähte, meist aus Kupfer, auch versilbert, dürfen nicht zu dünn und nicht unnöthig lang genommen werden. Sie müssen ausgeglüht sein, um ihnen die Steifigkeit zu benehmen. Man kann sie zweckmässig durch Drahtseile ersetzen.

Zur Darstellung geeigneter Versilberungsflüssigkeiten sind ausserordentlich viele Vorschriften gegeben worden. Meistentheils sind es Lösungen von Cyansilber in Cyankalium, also Lösungen von Cyansilberkalium. Elsner empfiehlt, gewöhnliches legirtes Silber in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdünnen, aus derselben durch Kochsalz Chlorsilber zu fällen, dies gut auszuwaschen und nass in einer Lösung von Cyankalium aufzulösen. — Oder man löst salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) in Regenwasser, und setzt zu der Lösung eine concentrirte Lösung von Cyankalium hinzu, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Cyansilber völlig wieder gelöst hat, wonach man filtrirt.

Hoffmann löst 3 Thle. salpetersaures Silberoxyd in einer Lösung von 7,5 Thln. geschmolzenem Blutlaugensalz (Cyankalium) in 200 Thln. Regenwasser, kocht, giebt noch 500 Thle. Wasser hinzu, kocht nochmals auf und filtrirt.

Wenn man zur Darstellung dieser Versilberungsflüssigkeiten ein nach Liebig's Vorschrift dargestelltes Cyankalium anwendet (Bd. II, 2, S. 115), welches cyansaures Kali enthält, so ist es rathsam, die Flüssigkeit bis zu Zersetzung dieses Salzes zu kochen, das heisst so lange bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört. Es ist deshalb besser, das Cyankalium für unseren Zweck durch Schmelzen von Blutlaugensalz ohne Zusatz von kohlensaurem Kali darzustellen. Eine Lösung von krystallisirtem Cyansilberkalium (S. 732) versilbert mit Silberanode nicht,

weil sich diese mit einer Schicht Cyansilber überzieht, wohl aber wenn sie mit Cyankalium vermischt ist, wodurch das Cyansilber gelöst wird.

Ob die Versilberung glänzend oder matt erhalten wird, hängt von der Stärke der Versilberungsflüssigkeit ab; ist diese concentrirt, so giebt sie matte Versilberung, ist sie verdünnt, glänzende Versilberung. Eine Lösung von 1 Loth salpetersaurem Silberoxyd in 1 bis 2 Pfund Wasser mit der erforderlichen Menge Cyankaliumlösung versetzt (siehe oben), giebt z. B. eine matte Versilberung, während bei Anwendung von $2^1/_2$ bis 4 Pfund Wasser eine glänzende Versilberung erhalten wird. Sehr interessant und bemerkenswerth ist die Beobachtung Elkington's, dass ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu der Silberlösung die Versilberung glänzend macht. Es versteht sich von selbst, dass die Gegenstände um so stärker versilbert werden, je länger sie in der Silberlösung bleiben. Sollen sie das schöne Matt behalten, so muss man sie, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen, erst mit Regenwasser gut abspühlen, dann einige Minuten in kochendes Regenwasser hängen, hierauf an der Luft abtrocknen lassen. Die matt versilberten Gegenstände lassen sich poliren und man kann auf denselben mit dem Polirstahle Zeichnungen hervorbringen oder einzelne Stellen damit poliren.

Die zu versilbernden Gegenstände müssen natürlich auf das sorgfältigste gereinigt sein, frei von jedem Hauche von Fett, Oxyd u. s. w. Man fasst sie mit kleinen Zangen an und hebt sie mit hakenförmigen Drähten aus. Sollen sie mit den Fingern gefasst werden, so müssen diese stets stark genetzt sein. Von Zeit zu Zeit müssen die Gegenstände aus der Versilberungsflüssigkeit genommen werden, um zu sehen, ob sie nicht fleckig sind; sollten sie es sein, so muss man die fleckigen Stellen mit Weinsteinpulver abputzen, auch wohl mittelst einer Kratzbürste reinigen.

Sollen mehrere kleine Gegenstände auf einmal versilbert werden, so dürfen diese nicht übereinander gelegt werden. Man legt sie zweckmässig auf einen Rost von Metalldraht. Dieser versilbert sich, aber das Silber kann leicht wieder gewonnen werden (siehe unten).

Hat man längere Zeit mit der Silberlösung gearbeitet, so setzt man derselben wieder etwas salpetersaures Silberoxyd und Cyankalium zu.

Mit den erwähnten Versilberungsflüssigkeiten lassen sich Neusilber, Messing, Bronze und Platin ohne Weiteres versilbern. Zinn und Zink müssen zuvor verkupfert werden, auch Stahl und Eisen werden am besten vorher erst galvanisch verkupfert, wozu man zweckmässig eine Lösung von Kaliumkupfercyanür anwendet (S. 273). Bisweilen reicht schon Eintauchen in sehr verdünnte Kupfervitriollösung aus. — Man kann auch den Stahl und das Eisen durch Eintauchen in ein schwaches Bad von salpetersaurem Quecksilber und Silber mit einer dünnen Silberschicht überziehen und ihn dann galvanisch versilbern. Die genannten Metalle überziehen sich in der Lösung mit einem schwarzen pulverigen Ueberzuge, den man durch Abreiben mittelst eines Leinwandläppchens und Ka-

lilauge entfernt. Namentlich bei Zink und Eisen muss eine gründliche Reinigung von den anhängenden Oxyden vorgenommen werden. Man setzt den Beizflüssigkeiten (verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure) einige organische Substanzen zu, z. B. ein wenig Steinkohlentheer oder dessen Oel oder Holzessig, dadurch erreicht man, dass die Metalle selbst nicht angegriffen werden. Elsner empfiehlt, das Eisen durch einen Kupferdraht mit einem Stücke Zink zu verbinden — man umwickelt beide Metalle mit dem Kupferdrahte — und dann in verdünnte Schwefelsäure zu legen (1 : 16 oder 1 : 20), die Oberfläche wird dann oft schon nach einer Viertelstunde blank. Bei sehr rostigen Gegenständen dauert die Reinigung länger, und man muss dann noch mechanische Reinigung mit grobem Sande zu Hülfe nehmen.

Wegen der grossen Giftigkeit des Cyankaliums hat man sich bemüht, Versilberungsflüssigkeiten ohne Cyankalium darzustellen. Eine Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in schwefligsaurem Natron in verdünntem Zustande angewandt, giebt gute Resultate. Man muss die zu versilbernden Gegenstände von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit nehmen und sie mit Weinsteinpulver abputzen. Die Flüssigkeit trübt sich während der Einwirkung des galvanischen Stroms, von sich ausscheidendem metallischen Silber und schwerlöslichem schwefelsauren Silberoxyd, die Trübung ist aber nicht hinderlich, da sich, bei gutem Gange der Operation, fortwährend die Silberanode auflöst. Man löst den Niederschlag, wenn er sich angehäuft, in Salpetersäure und fällt aus der Lösung wiederum kohlensaures Silberoxyd, das zu einer neuen Operation dient. — Anstatt des kohlensauren Silberoxyds können auch Silberoxyd oder Chlorsilber genommen werden, und anstatt des schwefligsauren Alkalis kann man unterschwefligsaures Alkali anwenden. Im Allgemeinen enthalten also die Versilberungsflüssigkeiten Doppelsalze von schwefligsaurem Alkali und schwefligsaurem Silberoxyd oder von unterschwefligsaurem Alkali und unterschwefligsaurem Silberoxyd (S. 734 u. f.).

Die einfachste Art der galvanischen Versilberung ist die sogenannte Versilberung durch Contact, wobei man die zu versilbernden Metalle in der Versilberungsflüssigkeit nur mit Zink berührt, um sie negativer zu machen. Bisweilen erfolgt die Versilberung ohne Weiteres und sie wird dann eigentlich eine Versilberung auf nassem Wege. Es ist dahin zu sehen, dass das Zink, womit man die Gegenstände in der Flüssigkeit berührt, vollkommen metallglänzend sei, man muss deshalb den Ueberzug der sich darauf bildet, sehr oft entfernen.

Frankenstein benutzt für diese Versilberung eine Flüssigkeit, welche durch Auflösen von feuchtem Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit, Vermischen dieser Lösung mit einer Lösung von Cyankalium, kohlensaurem Natron und Kochsalz und Kochen des Gemisches erhalten wird. — Fehling sagt, dass die gewöhnlichen Versilberungsflüssigkeiten anwendbar seien, wenn man derselben Kochsalz zusetze, auf 1 Pfund etwa 6 Loth. — Böttger empfiehlt eine Lösung aus unterschwefligsaurem Silberoxyd

und giebt an, dass in derselben namentlich Stahl und Eisen durch blosses Eintauchen versilbert werden können. Für Kupfer und Messing wird eine Lösung von 2 Thln. unterschwefligsaurem Silberoxyd und 1 Thl. Salmiak genommen. Zur Darstellung des unterschwefligsauren Silberoxyds löst man salpetersaures Silberoxyd in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, vermischt diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron und giebt Alkohol zu, wodurch das Salz niederfällt. Man wäscht es mit Alkohol aus. Es schmeckt zuckersüss, ist trocken beständig, wird aber in Lösung leicht zersetzt.

Sollen Gegenstände nur theilweise versilbert werden, so müssen die Theile, welche unversilbert bleiben sollen, einen Deckgrund erhalten. Elsner empfiehlt, 2 Thle. Asphalt und 1 Thl. gepulverten Mastix zusammenzuschmelzen und diese Masse für den Gebrauch mit soviel Terpentinöl zu erwärmen, dass eine dünnflüssige Masse entsteht, welche mittelst eines Pinsels aufgetragen werden kann. Nach erfolgter Versilberung entfernt man den Deckgrund durch Bürsten, Terpentinöl und Spiritus. — Wenn man das Innere hohler Gegenstände versilbern will, so kann man das Decken umgehen, indem man dieselben selbst als Zersetzungszelle benutzt, oder im Inneren mittelst einer Blase eine einfache Becquerell'sche constante Kette construirt. Man giesst gesättigte Kochsalzlösung in eine Blase, hängt an einem Kupferdraht ein Zinkblech in dieselbe, bindet sie zu, hängt nun die Blase frei in die Versilberungsflüssigkeit, welche sich in dem zu versilbernden hohlen Raume des Gefässes befindet, und wickelt das aus der Blase heraustretende Ende des Kupferdrahtes aussen um das Gefäss.

Um von versilberten Gegenständen das Silber wieder abzuziehen, ist nichts weiter nöthig, als umgekehrt zu verfahren wie bei dem Versilbern, hat man dieselben nämlich nur an den negativen Pol, den Kupferpoldraht, zu befestigen und in die Versilberungsflüssigkeit zu bringen. Endet nun der Zinkpoldraht in ein Silberblech, so setzt sich auf diesem das Silber ab, welches sich von den versilberten Gegenständen auflöst. Erwärmung befördert den Process bedeutend.

Die Abscheidung des Silbers aus einer lange gebrauchten, und deshalb zu erneuernden Versilberungsflüssigkeit ist bei Anwendung einer Batterie ebenfalls eine sehr einfache Sache. Man verbindet mit dem Zinkpole der Batterie ein Silberblech, mit dem Kupferpole ein Platinblech und nähert die beiden Bleche einander bis auf etwa einen Zoll in der auf ohngefähr 50° R. erwärmten Flüssigkeit. Es wird alles Silber auf das Silberblech niedergeschlagen.

Soll die Abscheidung ohne Batterie bewerkstelligt werden, so dampft man die Versilberungsflüssigkeit zur Trockne, schmilzt den trocknen Rückstand im hessischen Tiegel, setzt der schmelzenden Masse in kleinen Portionen Salpeter zu, so lange noch ein Aufbrausen entsteht, nämlich bis alles Cyankalium in kohlensaures Kali verwandelt ist und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Das Silber bleibt metallisch

zurück. — Man kann auch die Flüssigkeiten unter Zusatz von Salzsäure kochen, um das Silber als Chlorsilber zu fällen und dies dann reduciren oder wieder verwandeln. Das Kochen muss aber im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfange vorgenommen werden, wenn die Flüssigkeit Cyankalium enthält, weil sich dabei Blausäure entwickelt. Die Literatur über galvanische Versilberung, Vergoldung u. s. w. ist ausserordentlich voluminös. Höchst empfehlenswerth ist: Elsner: Die galvanische Vergoldung und Versilberung, Leipzig, Amelang, 2. Aufl., welches Werkchen auch für das Vorstehende vorzugsweise benutzt wurde. Siehe ferner Elsner in Journ. für prakt. Chem. Bd. 35, S. 361 und Handwörterbuch der Chemie, Artikel Galvanoplastik.

Silberplattirung ist Versilbern durch Auflegen einer dünnen Silberplatte auf eine stärkere Kupferplatte. Man macht die Oberfläche einer Kupferplatte durch Kratzen und Bürsten vollkommen rein, versilbert dieselbe kalt, indem man sie z. B. mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestreicht, sorgfältig abwischt und trocknet, legt dann eine Silberplatte von gleicher Grösse darauf, presst die glühend gemachten Platten durch einen Schlag heftig zusammen und streckt sie glühend durch ein Walzwerk aus. Die beiden Metalle haften dann so fest auf einander, dass sie mechanisch nicht getrennt werden können. Die Kupferplatte wird 10 bis 40mal stärker genommen als die Silberplatte, so dass sich also die Stärke der Silberschicht zur Stärke der Kupferschicht in den plattirten Waaren wie 1 : 10 bis 1 : 40 verhält, gewöhnlich wie 1 : 20. So schön solche Waaren auch anfangs erscheinen, beim Gebrauche und Putzen kommt bald, namentlich an den Kanten, das rothe Kupfer zum Vorschein und sie haben dann so gut wie keinen Werth, das darauf gebrachte Silber kann als verloren betrachtet werden. Man erhält die Gegenstände länger ansehnlich, wenn man sich zum Putzen des Pulvers für die kalte Versilberung bedient (s. oben). Plattirtes Neusilber oder galvanisch versilbertes Neusilber hat mit Recht das plattirte Kupfer fast vollständig verdrängt.

Oxydirtes Silber nennt man Silber, welches einen dünnen Ueberzug von Schwefelsilber erhalten hat. Man legt die fertig gearbeiteten polirten Gegenstände in eine sehr schwache Lösung von Schwefelleber, die mit Ammoniakflüssigkeit vermischt ist, spühlt sie, nachdem der gewünschte Farbenton entstanden, in Wasser ab und polirt sie durch Glanzschleifen. Gold bleibt unverändert (Karmarsch).

Gold.

Zeichen: Au (*Aurum*). — Aequivalent: 196,3 oder 2454 (Levol, indem eine gewogene Menge Gold in Chlorid verwandelt, dies durch einen Strom gewaschenen Schwefligsäuregases zersetzt und die Menge der entstandenen Schwefelsäure durch Baryt bestimmt wurde). —

196,66 oder 2458,33, nach Berzelius' Analyse des Kalium-Goldchlorids. — Nach Berzelius sind 2 At. Gold gleich 1 Aeq. Gold, daher das Atomgewicht: 98,15 oder 1227. Dies Atomgewicht berechnet sich aus der specifischen Wärme des Goldes, ist also das Gewicht von ^{s}Au.

Das Gold findet sich in der Natur meist gediegen, fast immer legirt mit Silber. Aus diesem Grunde ist es schon seit den ältesten Zeiten bekannt. In Brasilien ist eine Legirung von Gold, Silber und Palladium gefunden worden (*Auro-poudre*). Als eigentliche Golderze können nur die Verbindungen des Tellurs mit Gold und Silber und mit einigen anderen Metallen angesehen werden, in denen das Tellur die Rolle des Schwefels spielt, gleichsam als wenn letzterer zu gewöhnlich wäre zur Vererzung eines so edlen Metalles. Das Schrifterz enthält Gold, Silber und Tellur; das Weisstellur: Gold, Silber, Blei und Tellur; das Blättererz: Gold, Blei, Antimon, Tellur und Schwefel (S. 449).

Das Gold ist ungemein verbreitet, findet sich aber nirgends in grossen Massen angehäuft. Es kommt krystallisirt (in Würfeln, Octaëdern, Tetraëdern u. s. w.) drahtförmig, in Platten oder höchst fein zertheilt eingesprengt vor, im Quarz, Grünstein, Syenitgebirge, ist steter Begleiter des Schwefelkieses des Urgebirges und häufiger Begleiter der Silber-, Kupfer-, Blei-Erze. Sind die goldhaltigen Gebirgsmassen chemisch und mechanisch zerstört worden, so findet es sich in den Zersetzungsproducten, z. B. in dem aus dem Schwefelkies entstandenen Brauneisenstein und in den Ablagerungen, welche sich aus den zertrümmerten und durch die Fluthen weggeschwemmten Gebirgsmassen gebildet haben, theils in der Nähe des Gebirges, theils im Sande der Flüsse. Südamerika, Mexico, Californien, Australien, Afrika, Russland (Ural) liefern die beträchtlichste Menge Gold.

Aus dem goldhaltigen Sande wird das Gold durch Schlämmen gewonnen (Goldwäschen, Seifenwerke). Das erhaltene Waschgold schmilzt man in Tiegeln ein, wobei diejenigen fremden Beimengungen, welche wegen ihres grossen specifischen Gewichts nicht durch Waschen entfernt werden konnten, auf der Oberfläche des Goldes schwimmen. Nachdem der grösste Theil des Sandes von den Goldkörnern abgeschlämmt ist, kann man auch aus dem Rückstande, aus welchem bei fortgesetztem Schlämmen leicht Gold weggewaschen wird, das Gold durch Quecksilber, in sogenannten Amalgamirmühlen, oder durch Salpetersalzsäure ausziehen.

Der Goldsand am Ural enthält durchschnittlich 0,0005 Proc. Gold und wird noch bei 0,0001 Proc. Gehalt verwaschen. Der Ertrag sämmtlicher Goldwerke des Urals und Sibiriens war im Jahre 1846 1722$^{3}/_{4}$ Pud (à 40 Pfund), der Mehrertrag gegen 1845: 351 Pud. Eine sehr bedeutende Menge Goldes haben im letzten Jahre die, meistens noch sehr rohen Goldwäschen Californiens und Australiens geliefert, und zuweilen sind hier durch Grösse ausgezeichnete Klumpen Goldes gefunden wor-

den. In Südamerika wird der goldhaltige Schwefelkies zermahlen und dann ebenfalls verwaschen. Auch der Rheinsand giebt jährlich für ohngefähr 45,000 Francs Gold. Der Cubikmeter (circa 1800 Kilogramme) enthält durchschnittlich 0,0146 Grm. Gold (Daubrée, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 60, S. 217).

Es ist schon oben gesagt worden, dass das gediegene Gold fast immer silberhaltig sei. Meistens finden sich auch darin geringe Mengen von Kupfer und Eisen. Da Gold und Silber isomorph sind, können diese Metalle in den natürlichen Goldkrystallen einander in sehr verschiedenen Verhältnissen vertreten. Boussingault fand im gediegenen Golde aus Südamerika 2 bis 35 Proc. Silber (Pogg. Annal. Bd. 10, S. 313). Dameyko im Waschgolde aus Chile 3 bis 15 Proc. G. Rose im gediegenen Golde vom Ural 5 bis 30 Proc. (Pogg. Annal. Bd. 23, S. 161), Awdejew in Goldkrystallen aus den Goldwäschen von Katherinenburg 3,5 bis 28 Proc. Silber. In zwei Proben californischen Goldes fand T. H. Henry 8,9 bis 12,3 Proc. Silber neben nicht völlig 1 Proc. Kupfer und Eisen. Hoffmann fand 10 Proc. Silber, 0,3 Proc. Eisen und Kupfer, Oswald 9 Proc. Silber (Pharm. Centralbl. 1849, S. 297, 653 und 746. Siehe auch Dufrenoy, ebendaselbst S. 816). Je grösser der Silbergehalt des natürlichen Goldes, desto heller ist, wie leicht einzusehen, seine Farbe. Das gediegene Gold, welches auf 1 Aeq. Gold 1 Aeq. Silber enthält, wird von den Mineralogen Electrum genannt, die Legirung aus 1 Aeq. Gold und 2 Aeq. Silber heisst güldich Silber.

Gold und Silber enthaltende Kupfer- und Blei-Erze verschmilzt man auf die Weise, wie es bei dem Kupfer und Blei angegeben worden ist. Es resultirt ein goldhaltiges Silber, aus welchem das Gold jetzt fast ausschliesslich durch den sogenannten Affinirungsprocess (*Affinage*), nämlich durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, welche das Silber löst, das Gold ungelöst lässt, gewonnen wird. Das goldhaltige Silber wird zuvörderst durch Schmelzen und Eingiessen in Wasser gekörnt, dann wird es in Gefässen von Gusseisen, Platin oder Porzellan (so auf der Okerhütte am Harze) mit der concentrirten Schwefelsäure übergossen und damit zum Sieden erhitzt. Es entstehen schwefelsaures Silberoxyd und Kupferoxyd und es entweicht schweflige Säure, die man entweder in einen hohen Schornstein treten lässt oder in eine Schwefelsäurekammer leitet, um sie wieder in Schwefelsäure zu verwandeln. Die Gefässe sind deshalb bedeckt und mit einem Abzugrohr versehen.

Wenn die Einwirkung beendet ist (nach einigen Stunden) lässt, man eine gewisse Menge verdünnter Schwefelsäure zufliessen (siehe unten) und erhitzt zum Sieden, um die Salze zu lösen, dann entfernt man das Feuer. Nachdem sich das Gold beim ruhigen Stehen abgelagert hat, decanthirt man die heisse Lösung und bringt sie in kleinere Pfannen, worin sich die Mutterlauge von der Reinigung des Kupfervitriols durch

Krystallisation befindet. Diese Pfannen werden durch Dampf geheizt. Man erhitzt, bis das schwefelsaure Silberoxyd, was sich anfangs ausscheidet, wieder gelöst ist, dann lässt man in Ruhe, damit sich das Gold, was noch in Suspension sich befand, völlig ablagere. Die klare Lösung wird dann mittelst eines Hebers abgehoben und in andere, durch Dampf zu erhitzende Pfannen gegeben, worin sich Kupferbleche oder Kupferplatten befinden, welche das Silber in Gestalt kleiner krystallinischer Körner abscheiden. Die Abscheidung ist nach einiger Zeit so vollständig, dass die Flüssigkeit nicht durch Chlorüre getrübt wird. Das gefällte Silber wird sorgfältig gewaschen, dann gepresst, getrocknet und eingeschmolzen. Es enthält nur einige Tausendtel Kupfer.

Das durch die erste Einwirkung der Schwefelsäure resultirende Gold enthält auch etwas Silber, man erhitzt es deshalb von Neuem mit Schwefelsäure, um ihm das Silber zu entziehen. Das Goldpulver wird dann gewaschen und schliesslich geschmolzen. Es enthält 5 Tausendtel Silber. Auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali entfernt man das Silber.

Die saure Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche bei der Fällung des Silbers durch Kupfer entsteht, wird in Bleipfannen verdampft bis sie 40° R. zeigt, dann lässt man sie erkalten. Es scheidet sich schwefelsaures Kupferoxyd in sehr kleinen Krystallen aus. Durch erneuertes Eindampfen der Mutterlauge erhält man eine neue Menge Krystalle. Die letzten Mutterlaugen welche nicht mehr krystallisiren, werden als verdünnte Schwefelsäure beim Auflösen verwandt (siehe oben). Das schwefelsaure Kupferoxyd wird umkrystallisirt und so in käuflichen Kupfervitriol verwandelt.

Die Affinirung kann nicht angewandt werden für goldhaltiges Silber von über 20 Proc. Goldgehalt, weil dann das Gold das Silber zu sehr umhüllt, und nicht für kupferhaltiges Silber von über 10 Proc. Kupfergehalt, weil das schwefelsaure Kupferoxyd nicht von Schwefelsäure gelöst wird. Goldreicheres Silber muss deshalb mit Silber zusammengeschmolzen werden; kupferreicheres röstet man im gekörnten Zustande um das Kupfer zum Theil in Oxyd zu verwandeln, welches man dann entweder durch verdünnte Schwefelsäure oder durch die sauren Kupfervitriollösungen auflöst.

Der billige Preis der Schwefelsäure hat es möglich gemacht, selbst von den älteren goldhaltigen Silbermünzen das Gold mit Vortheil zu scheiden. Man hält dafür, dass Silber mit $^1/_2$ Tausendtel Goldgehalt noch mit Vortheil dem Affiniren unterworfen werden kann (Regnault).

Früher schied man das Gold auf trocknem Wege von dem Silber entweder durch den Guss mit Schwefel (Scheidung durch Guss und Fluss) oder durch den Guss mit Schwefelantimon. Man schmolz nämlich das goldhaltige Silber mit Schwefel und setzte der geschmolzenen Masse ein wenig Bleiglätte hinzu, um einen Theil des Silbers aus dem entstandenen Schwefelsilber wieder abzuscheiden. Beim Erkalten

des Tiegels wurde am Boden desselben unter den geschmolzenen Schwefelmetallen (dem Plachmal; Schwefelsilber, Schwefelblei, Schwefelkupfer) ein goldreicherer Silberregulus gefunden. Durch Wiederholung dieser Operation konnte man endlich zu reinem oder fast reinem Golde gelangen, indess nicht ohne Verlust an Gold, weshalb die Operation später nur als Vorbereitung, als Concentrations-Schmelzen für die Scheidung auf nassem Wege ausgeführt wurde und auch jetzt noch für diesen Zweck hie und da ausgeführt wird. — Bei dem Schmelzen des goldhaltigen Silbers mit Schwefelantimon (das bei grösserem Silbergehalt unter Zusatz von Schwefel vorgenommen wurde) resultirten Schwefelsilber und Antimongold, aus welchem letzteren das Antimon durch Rösten entfernt wurde.

Auf nassem Wege schied man früher das Silber von dem Golde mittelst Salpetersäure. Silber wird von Salpetersäure gelöst, Gold ist unlöslich in dieser Säure. Aus einer Legirung von Silber und Gold löst indess Salpetersäure nur dann alles Silber auf, wenn der Silbergehalt das Doppelte des Goldgehalts beträgt (Pettenkofer, Dingler, Polyt. Journ. Bd. 104, S. 129; eine äusserst interessante, wichtige und schöne Abhandlung). Silberarme, also goldreichere Legirungen, welche mittelst Salpetersäure geschieden werden sollen, muss man mit so viel Silber zusammenschmelzen, dass der Silbergehalt auf den angegebenen Betrag gebracht wird. Je grösser übrigens über diesen Betrag hinaus der Silbergehalt, desto mehr Silber bleibt bei dem Golde (Pettenkofer a. a. O.). Früher glaubte man, der Silbergehalt müsse bei dieser Scheidung das Vierfache des Goldgehalts betragen und deshalb wurde diese Scheidung die Quartation, Quartirung oder die Scheidung durch die Quart genannt (siehe unten Probiren der Goldmünzen). Um für die Scheidung des Goldes aus silberarmen Golde, z. B. dem gediegenen Golde den Zusatz von Silber zu ersparen, welcher sowohl für die Affinirung als auch für die Quartirung erforderlich ist, kann man das silberhaltige Gold mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Zink zusammenschmelzen, die entstandene Legirung durch Eingiessen in Wasser körnen und in hölzernen mit Blei ausgefütterten Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure behandeln. Dadurch wird das Zink gelöst und das silberhaltige Gold bleibt im schwammigen Zustande ungelöst. Nach sorgfältigem Auswaschen behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt.

In neuerer Zeit hat man versucht das Gold aus goldhaltigen Erzen durch ein Extractionsverfahren zu gewinnen. Man benutzt zum Ausziehen Chlorwasser oder eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Chlorkalk. Die Arsenikabbrände von Reichenstein lieferten so bei der Behandlung mit Chlorwasser $^1/_{12}$ bis $^1/_{15}$ Loth Gold aus dem Centner. Die Extraction wird in hölzernen, ausgepichten Fässern nach dem Verdrängungsverfahren ausgeführt. Aus der erhaltenen Lösung fällt man das Gold durch Eisenvitriol (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 48, S. 65; Bd. 51, S. 151).

Da das auf die eine oder andere Weise, auf den Hüttenwerken oder in den Affinirungs-Werkstätten, erhaltene Gold in den allermeisten Fällen zu Goldmünzen verarbeitet wird, so sieht sich der Chemiker und Techniker für die Darstellung von reinem Golde meistens auf diese angewiesen.

In den Goldmünzen ist das Gold entweder mit Silber legirt (so in den holländischen Ducaten) oder mit Kupfer. Man löst die Münzen in Königswasser auf, verdampft die Auflösung, zur Entfernung der freien Säure, und behandelt den Rückstand mit Wasser. Dieses nimmt das Goldchlorid auf und lässt Chlorsilber ungelöst, wenn das Gold silberhaltig war. Die verdünnte, wenn nöthig filtrirte Goldlösung giesst man hierauf, unter fortwährendem Umrühren, in eine verdünnte Auflösung von reinem Eisenvitriol, welche man mit ein wenig Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert hat. Das Gold wird dadurch als braunes Pulver gefällt, indem schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid entstehen:

$$6(FeO, SO_3) \text{ und } AuCl_3 \text{ geben } 2(Fe_2O_3, 3SO_3) \text{ und } Fe_2Cl_3 \text{ und } Au.$$

Das niedergefallene Goldpulver wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und, wenn es der Zweck erfordert, mit Borax und Salpeter geschmolzen, um eine compacte Masse zu erhalten. Durch das Schmelzen mit Salpeter wird die geringe Menge von Platin entfernt, welche in allem Golde enthalten ist (Pettenkofer a. a. O. S. 200).

Im durch Eisenvitriol gefällten, pulverigen Zustande erleidet das Gold sehr häufige Anwendung zum Vergolden von Porzellan und Glas (Bd. II. 2, S. 624); auch wurde es früher, und wird es auch wohl jetzt noch, unter dem Namen *Aurum metallicum divisum* als Arzneimittel benutzt. Es ist für die Verwendung des gefällten Goldes zum Vergolden von Porzellan und Glas zu bemerken, dass die Zertheilung des Goldes weit geringer ist, wenn man die Eisenvitriollösung in die Goldlösung giesst und wenn man die Lösungen nicht sehr verdünnt und nicht kalt anwendet. Jede der Lösungen soll mindestens das 100fache des Goldes wiegen. Auch darf das niedergefallene Goldpulver, nach Varrentrapp, nicht in der Wärme getrocknet werden.

Anstatt des Eisenvitriols können auch andere desoxydirende Substanzen zur Abscheidung des reinen Goldes aus der Lösung der Goldmünzen angewandt werden. Levol empfiehlt vor Allem das Antimonchlorid, welches die Fällung als schön braunes Pulver bewerkstelligt, indem es selbst zu Superchlorid wird. Man giebt der Lösung des Antimonchlorids so viel Salzsäure hinzu, dass sie durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Die Reduction erfolgt besonders leicht in der Wärme und man hat auf 1 Thl. Gold 2 Thle. Antimonchlorid nöthig.

Oxalsäure reducirt das Gold aus der Goldlösung in der Wärme in schönen glänzenden Flittern oder als goldglänzende schwammige Masse.

Die Säure wird dabei in Kohlensäure verwandelt, weshalb geräumige Gefässe angewandt werden müssen:

$AuCl_3$ und $3\,C_2O_3$ und $3\,HO$ geben $6\,CO_2$ und $3\,HCl$ und Au.

Nach Jackson operirt man am besten auf folgende Weise. Man dampft die Goldlösung ein, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist, setzt dann etwas Oxalsäure und so viel kohlensaures Kali hinzu, als nöthig ist, um beinahe alles Gold als Goldoxydkali aufzulösen. Hierauf fügt man noch eine grosse Menge Oxalsäure hinzu, so dass dieselbe sehr überschüssig wird, und bringt die Flüssigkeit rasch zum Sieden. Das Gold fällt sogleich als schön gelber Goldschwamm nieder, der mit heissem Wasser auszuwaschen ist.

Auch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt das Gold aus der Lösung, und der dadurch hervorgebrachte Niederschlag ist ebenfalls in der Porzellanmalerei und Glasmalerei in Anwendung gezogen worden. Es ist klar, dass hier unter Umständen die Menge des Niederschlags durch zugleich ausgeschiedenes Quecksilberchlorür sehr bedeutend vermehrt werden kann, und hierauf beruht das Geheimniss mancher Porzellanmaler, aus einer kleinen Menge Gold sehr viel Goldniederschlag zu erhalten*). Nach Figuier ist das Gold in diesem Niederschlage nicht metallisch, sondern als Oxydul enthalten (siehe Oxydul). In Paris operirt man zur Darstellung des gefällten Goldes zum Vergolden des Porzellans auf folgende Weise. Man lässt 150 Grm. Quecksilber in 400 Grm. Salpetersäure langsam sich lösen. Man löst ferner 25 Grm. Gold in 450 Grm. Königswasser aus 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure. In die letztere Lösung giesst man die erstere, welche beide auf 80°C. erhitzt sind. Das Gold schlägt sich in braungelben Flocken nieder. Als Fluss dient $^1/_{20}$ basisches salpetersaures Wismuthoxyd.

Wird Goldchlorid genau mit Kalihydrat gefällt, und der Niederschlag noch feucht mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol digerirt, so reducirt sich das Gold in so feinen und glänzenden Schuppen, dass sie in der Flüssigkeit aufgeschlämmt herumschwimmen. Mit Gummi eingetrocknet, können diese als Goldfarbe benutzt werden (Berzelius).

Die Farbe des Goldes ist ein sattes Gelb. Die holländischen Ducaten lassen die Farbe am besten erkennen, da sie aus fast reinem Golde

---

*) Hier ein Factum aus meiner Praxis. Der Besitzer einer bedeutenden Porzellanhandlung, welcher auch Porzellan bemalen und decoriren liess, gab einem seiner Maler die schönen Ducaten zur Darstellung des Goldniederschlags. Dieser vermochte erstaunlich viel Niederschlag abzuliefern. Aber es konnte doch auf die Länge der Zeit dem Besitzer des Geschäfts nicht entgehen, dass die Vergoldung schlechter und schlechter wurde, ohngeachtet der Menge des dazu verbrauchten Goldes. Ich untersuchte deshalb auf seine Bitte einen abgelieferten Goldniederschlag und siehe da, er enthielt, anstatt des Goldes aus 20 Ducaten, nur das Gold aus 12 Ducaten. 8 Ducaten waren in dem einen Falle unterschlagen worden.

bestehen. Aus seinen Lösungen durch Eisenvitriol niedergeschlagen, tritt es als braungelbes glanzloses Pulver auf, welches, mit dem Polirstahle gedrückt, die Farbe und den Glanz des geschmolzenen Goldes annimmt. Es ist ziemlich weich (ohngefähr 2,5 nach der Härtescale), besitzt aber demohngeachtet eine bedeutende Festigkeit. Die Beimengung jedes anderen Metalles vermindert die Weichheit, weshalb man das Gold zu den Münzen mit Silber oder Kupfer legirt Kupfer wirkt in dieser Beziehung stärker als Silber. Die Festigkeit wird durch Silber und Kupfer erhöht. Das Gold ist wohl das dehnbarste und streckbarste aller Metalle, es lässt sich zu dem dünnsten Drahte ausziehen und zu den zartesten Blättchen ausschlagen. Aus 1 Gran Gold kann ein Draht von 500 Fuss Länge gezogen werden, und das Blattgold hat ohngefähr die Dicke von $^1/_{100,000}$ Zoll, kann aber noch viel dünner erhalten werden. Noch weiter kann die Ausdehnung dadurch getrieben werden, dass man Silber in sehr kleinem Verhältnisse mit Gold überzieht und beide Metalle gemeinschaftlich ausplättet und auszieht, wie es bei der Darstellung der Goldtressen geschieht. Réaumur erzeugte auf diese Weise auf Silber einen Goldüberzug, der nur $^1/_{12,000,000}$ Zoll Dicke besass und doch völligen Zusammenhang zeigte. Jedes fremde Metall macht das Gold weniger geschmeidig, bedeutend thun dies selbst sehr geringe Mengen von Blei, Wismuth, Antimon und Arsen.

Das specif. Gewicht des geschmolzenen und des gepressten Goldes (in den Münzen) ist neuerlichst von G. Rose zu 19,3336 gefunden worden, das des durch Eisenvitriol gefällten Goldpulvers zu 19,75 bis 20,689 (Pogg. Annal. Bd. 73, S. 1 ff., Bd. 75, S. 403 ff.).

Das Wärmeleitungsvermögen des Goldes ist sehr bedeutend, die specifische Wärme, nach Regnault: 0,03244. Beim Erwärmen von 0° bis 100° C. dehnt es sich ohngefähr um $^1/_{700}$ aus.

Der Schmelzpunkt des Goldes liegt ohngefähr bei 1100° C. Es zeigt beim Schmelzen eine meergrüne Farbe. Beim Erstarren zieht es sich mehr als irgend ein anderes Metall zusammen und kann deshalb nicht zu Gusswaaren benutzt werden.

Entladet man eine starke elektrische Batterie durch feinen Golddraht oder durch Blattgold, so verdampft es, ebenso im Knallgasgebläse und im Focus starker Brennspiegel. Der Dampf vergoldet in die Nähe gebrachte Gegenstände.

Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Glühhitze wird das Gold oxydirt; eben so wenig wirkt feuchte Luft auf dasselbe, weshalb man Gegenstände vergoldet, welche sorgfältig vor Oxydation geschützt werden müssen, z. B. die Spitzen der Blitzableiter. Weder Salpetersäure, noch Salzsäure, noch Schwefelsäure wirken auf dasselbe, aber Chlor und Gemische, welche Chlor entwickeln, wie Königswasser, Chromsäure und Salzsäure u. a. lösen es, indem Chlor entsteht. Durch

Schmelzen mit Borax wird es blassgelb, durch Schmelzen mit Salpeter mehr hochroth.

Verbindungen des Goldes.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Das Gold hat eine ausserordentlich geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Mit Sicherheit sind zwei Oxydationsstufen desselben bekannt, das Oxydul: Au O, und das Oxyd: AuO_3. Möglich, sogar wahrscheinlich, dass zwischen beiden noch eine Oxydationsstufe liegt. Die Verwandtschaft der beiden Oxyde zu den Säuren ist so gering, dass Salze derselben so gut wie nicht gekannt sind. Ein Paar Goldoxydul-Doppelsalze sind erst neuerlich von Himly dargestellt worden. Das Oxyd: AuO_3, zeigt weit mehr den Charakter einer Säure, als den einer Base, indem es mit Basen Verbindungen eingeht; es wird daher richtiger Goldsäure genannt. Das dem Oxyde proportionale Chlorid ist in der gewöhnlichen Goldlösung enthalten.

Goldoxydul: Au O. — In 100: Gold 96,02, Sauerstoff 3,98. Nach Berzelius erhält man Goldoxydul durch Zersetzung des correspondirenden Chlorürs: Au Cl, mit kalter Kalilauge als grünes Pulver. Ein Theil davon löst sich in der Kalilauge, wird aber in dieser Lösung sehr bald zersetzt, indem Oxyd (goldsaures Kali) entsteht und Gold sich ablagert. Letzteres überzieht das Glasgefäss als höchst dünne Schicht, welche, wie das Blattgold, grünes Licht durchlässt.

Auch Figuier hat sich mit der Darstellung des Goldoxyduls beschäftigt (Pharmaceut. Centralbl. 1844. Seite 719). Dampft man Goldchloridlösung ein und erhitzt man den Rückstand in einem Sandbade nicht über 150° C. bis er canariengelb, das ist Chlorür geworden, so scheidet Kalilauge daraus schwarzviolettes Goldoxydul ab.

Der Niederschlag, welcher durch salpetersaures Quecksilberoxydul in der Auflösung von Goldchlorid hervorgebracht wird, ist, nach Figuier, ebenfalls Oxydul (siehe oben Seite 775).

Goldoxydul soll sich auch bilden, wenn man Goldoxyd mit Essigsäure kocht und die Flüssigkeit bis fast zur Trockne eindampft, und soll sich aus der Auflösung von Goldoxyd in Kalilauge, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als bei erhöhter, ausscheiden, so wie beim Kochen einer Auflösung von Goldchlorid mit ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Natron. Organische Säuren desoxydiren, bei Ueberschuss von Alkali, das Oxyd zu Oxydul.

Nach Figuier ist das Goldoxydul im hydratischen Zustande, wie schon gesagt, ein schwarzviolettes Pulver, getrocknet blauviolett. Es zersetzt sich bei 150° C. Frisch gefällt geht es ein wenig als klare blaue Flüssigkeit durchs Filter. Durch Salzsäure zerfällt es in Chlorid

und metallisches Gold. Mit Jodwasserstoffsäure giebt es grünliches Jodür. Sauerstoffsäuren wirken nicht darauf. Königswasser löst es zu Chlorid. Kali und Natron lösen es nur im *statu nascenti*. Mit Ammoniak giebt es eine ausserordentlich leicht detonirende violette Verbindung.

Einfache Sauerstoffsalze des Goldoxyduls sind nicht gekannt, einige Doppelsalze aber haben Fordos und Gélis und Himly dargestellt (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 56, S. 252 und Bd. 59, S. 95. Berzelius Jahresbericht Bd. 26, S. 259).

Nach Fizeau benutzt man eine gemischte Lösung aus 1 Thl. Goldchlorid in 500 Thln. Wasser und 3 Thln. krystallisirten unterschwefligsauren Natrons in 500 Thln. Wasser zur Fixirung Daguerre'scher Bilder. Fordos und Gélis fanden, dass in der farblosen Lösung ein Doppelsalz aus unterschwefligsaurem Goldoxydul und unterschwefligsaurem Natron enthalten ist. Zur Darstellung desselben löst man 1 Thl. Goldchlorid in 50 Thln. Wasser und fügt diese Lösung nach und nach zu einer Lösung von 3 Thln. unterschwefligsaurem Natron. Nach jedem Zusatz der Goldlösung färbt sich die Flüssigkeit roth, bald aber verliert sich diese Farbe wieder, was abgewartet werden muss, ehe man von Neuem zusetzt. Darauf mischt man höchst concentrirten Alkohol hinzu, welcher das Salz ausfällt, gemengt mit anderen Substanzen, die man durch oft wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol allmälig entfernt. Das Salz ist als rein zu betrachten, wenn es constant 37,5 Proc. Gold bei der Zersetzung liefert. Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das Salz niedergeschlagen ist, enthält Chlornatrium und tetrathionsaures Natron (s. unten).

Das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natron ist farblos, schmeckt süsslich, ist löslich in Wasser, daraus krystallisirend. Es wird nicht von Alkohol, wenig von Weingeist gelöst. Es entspricht der Formel: $3(NaO, S_2O_2) + AuO, S_2O_2 + 4HO$. Seine Bildung lässt sich daher durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$8(NaO, S_2O_2) \text{ und } AuCl_3 \text{ und } 4HO \text{ geben } 3(NaO, S_2O_2) + AuO, S_2O_2 + 4HO \text{ und } 3NaCl \text{ und } 2(NaO, S_4O_5).$$

Verdünnte Säuren zersetzen die Lösung des Salzes nicht, Salpetersäure scheidet Gold ab. Schwefelwasserstoff fällt Schwefelgold, aber weder Eisenoxydulsalze noch Oxalsäure reduciren das Gold daraus. Himly (a. a. O.) hat wahrscheinlich dasselbe Salz erhalten, giebt aber den Wassergehalt zu 5 Aeq. an.

Vermischt man eine Lösung des Salzes mit Chlorbarium, so fällt Alkohol daraus ein Salz, in welchem das Natron gegen Baryt ausgetauscht ist. Behandelt man dies mit 3 Aeq. Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und die Lösung enthält dann die Wasserstoffverbindung, die Säure: $3(HO, S_2O_2) + AuO, S_2O_2$ (Fordos und Gélis a. a. O.).

Himly hat auch analoge Doppelsalze mit schwefliger Säure dargestellt. Das Natronsalz giebt eine farblose Lösung, erscheint aber, durch Alkohol gefällt, bei auffallendem Lichte gelb, bei durchfallendem roth wie Goldpurpur. Nit salpetersaurem Silberoxyd giebt die Lösung einen gelben, mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag.

Goldoxyd, Goldsäure: AuO_3.— In 100: Gold 89,1, Sauerstoff 10,8. Aus völlig neutraler Goldchloridlösung fällen zwar die ätzenden feuerbeständigen Alkalien nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, rothgelbes kalihaltiges Goldoxyd, indess ist die Ausbeute gering, indem ein grosser Theil des Goldes in Lösung bleibt, als Goldoxyd-Alkali (goldsaures Alkali) und Doppelchlorid. Das Alkali lässt sich dem Niederschlage durch verdünnte Salpetersäure entziehen. Zur vortheilhaften Bereitung des Oxyds sind verschiedene Vorschriften gegeben.

Nach Pelletier digerirt man eine Auflösung von Goldchlorid mit gebrannter Magnesia, wäscht den entstandenen Niederschlag von Goldoxyd-Magnesia (goldsaure Magnesia) sorgfältig aus und entzieht ihm die Magnesia durch Behandeln mit Salpetersäure. Wendet man verdünnte Säure an, so bleibt röthlichgelbes Goldoxydhydrat zurück, nimmt man concentrirte Säure, so resultirt dunkleres wasserfreies Oxyd.

Figuier sättigt die möglichst neutrale Lösung des Goldchlorids mit reinem, chlorfreiem kohlensauren Natron, und kocht, indem er die Flüssigkeit stets neutral erhält. Der grösste Theil des Goldes scheidet sich dabei als gelbbraunes Oxyd ab. Die davon abgegangene Flüssigkeit übersättigt man mit kohlensaurem Natron, um das Natrium-Goldchlorid in Goldoxyd-Natron (goldsaures Natron) zu verwandeln, dann neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche gelbliches Goldoxydhydrat daraus fällt.

Am vortheilhaftesten, in Rücksicht auf den Betrag der Ausbeute, ist indess, nach Figuier, das folgende Verfahren (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 295). Man löst 1 Thl. Gold in 4 Thln. Königswasser, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf und filtrirt die Lösung von dem ungelöst Gebliebenen. Zu dieser Lösung giebt man nun so viel Aetzkali, dass sie eine stark alkalische Reaction annimmt. Sie trübt sich bald. Man setzt hierauf Chlorbarium hinzu, wodurch ein gelber Niederschlag von Goldoxyd-Baryt entsteht, und hört mit dem Zusetzen auf, sobald der Niederschlag sich weiss ausscheidet. Der Goldoxyd-Baryt (goldsaurer Baryt) ist sehr schwer und lässt sich leicht durch Abgiessen auswaschen, was so lange geschieht, bis das Waschwasser nicht mehr durch Schwefelsäure getrübt wird, worauf man ihn mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Um die Zersetzung desselben vollständig zu machen, muss man einige Minuten mit der Säure kochen. Wäscht man schliesslich so lange aus, bis Lackmuspapier von der ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr geröthet wird, so erhält man das Oxyd ganz rein.

Fremy giebt zu einer Lösung von Goldchlorid Kalihydrat, bis der

anfangs entstehende gelbe Niederschlag (wahrscheinlich ein Oxychlorid) vollständig wieder gelöst ist und lässt dann so lange sieden, bis die rothbraune Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden. Diese Farbenveränderung zeigt die Umwandlung des Chlorids in goldsaures Kali an. Es scheidet sich dabei meistens etwas Gold in höchst feiner Zertheilung als schwarzes Pulver aus. Man giebt dann zu der Flüssigkeit Schwefelsäure in schwachem Ueberschusse, wodurch das Goldoxyd (die Goldsäure) gefällt wird. Um einen Rückhalt an Kali zu entfernen, löst man dasselbe in concentrirter Salpetersäure und verdünnt die Lösung mit Wasser, wo sich das Oxyd rein abscheidet (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, S. 41).

Zu bemerken ist, dass in allen Flüssigkeiten, aus denen man auf die eine oder andere Weise das Goldoxyd gefällt hat, stets noch Gold zurückbleibt, was, nach Zusatz von Säuren, durch Eisenvitriol oder auf irgend eine andere Weise daraus wieder gewonnen werden kann.

Das Goldoxyd resultirt bald als Hydrat, mit verschiedenem Wassergehalte, bald wasserfrei. Es ist hiernach hellgelb, dunkelgelb, ocherbraun, olivengrün oder schwarzgrün (Figuier). Das Hydrat trocknet zu dunkeln, auf dem Bruche glänzenden Massen ein. Das Trocknen muss bei gewöhnlicher Temperatur, am besten über Schwefelsäure, im Vacuo bewerkstelligt werden. Schon im Wasserbade erfolgt theilweise Reduction zu Metall, und bei 245° C. ist die Reduction des Oxyds vollständig. Am Lichte, besonders directen Sonnenlichte, wird es äusserst schnell reducirt. Wasserstoffgas reducirt das Oxyd in der Wärme unter Verbrennungserscheinung, auch beim Erwärmen mit Weingeist findet Reduction Statt. Salzsäure löst das Oxyd vollständig auf, die Lösung enthält Chlorid. Flusssäure wirkt nicht darauf.

Es ist schon oben gesagt, dass das Goldoxyd fast keine basischen Eigenschaften zeigt, dass es vielmehr einer Metallsäure gleicht. Ein Goldoxydsalz, in welchem das Goldoxyd als Base fungirt, ist nicht gekannt. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Goldoxyd, aber durch Wasser wird es aus der Lösung wieder abgeschieden; Mitscherlich führt an, dass sich Gold in einer Lösung von Selensäure auflöse.

Goldsäure-Salze. — Kali und Natron lösen das Goldoxyd leicht zu goldsaurem Alkali auf (nach Figuier das frisch gefällte Hydrat). Das Vereinigungsstreben des Goldoxyds zu den Alkalien ist so gross, dass das Oxyd in der Siedhitze von einer Auflösung von Chlorkalium aufgelöst wird, indem eine alkalische Flüssigkeit entsteht, welche Kalium-Goldchlorid (Kaliumchloraurat) und Goldoxyd-Kali (goldsaures Kali) enthält (siehe auch Knallgold).

Die Lösung des Goldoxyds in reinem, schwach überschüssigem Kali giebt beim Verdampfen, zuletzt über Schwefelsäure oder im Vacuo, warzenförmig gruppirte Nadeln von goldsaurem Kali, der Formel: $KaO, AuO_3 + 6 HO$, entsprechend. Bei dem Verdampfen scheidet sich

meistens etwas Gold aus, von welchem die concentrirte Lösung abgegossen wird. Durch Abwaschen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren entfernt man anhängendes Alkali.

Das goldsaure Kali ist nur wenig gelblich gefärbt. Es löst sich sehr leicht in Wasser und reagirt stark alkalisch. Bei gelindem Erhitzen zersetzt es sich unter Verknistern. Fast alle organischen Körper reduciren Gold daraus.

Mit den Salzen der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde giebt die Lösung des goldsauren Kalis meistens Niederschläge, unlösliche Goldsäure-Salze der betreffenden Basen. Mit Chlorcalcium z. B. entsteht ein weisser Niederschlag von goldsaurem Kalk.

Wenn man zu einer vorher schwach alkalisch gemachten Lösung von goldsaurem Kali, tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem Kali setzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheidet sich ein Salz ab, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Es enthält, nach Fremy, 5 Aeq. Kali, 1 Aeq. Goldoxyd, 8 Aeq. schweflige Säure und 5 Aeq. Wasser und es können dafür die folgenden Formeln gegeben werden:

$$AuO_3, 3SO_2 + 5(KaO, SO_2) + 5HO$$
$$KaO, AuO_3 + 4(KaO, 2SO_2) + 5HO.$$

Nach der ersten Formel ist es ein Doppelsalz von schwefligsaurem Goldoxyd und schwefligsaurem Kali, nach der zweiten ein Doppelsalz von goldsaurem Kali und zweifach schwefligsaurem Kali. Fremy meint, dass es eine aus Gold, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure enthalte und nennt es goldschwefligsaures Kali.

Das Salz ist fast unlöslich in alkalischer Flüssigkeit: in Wasser löst es sich unter Zersetzung, es wird schweflige Säure frei und aus der farblosen Lösung scheidet sich allmälig Gold ab. Mit siedendem Wasser erfolgt die Zersetzung weit rascher, die Wandungen der Glasgefässe überziehen sich mit einer glänzenden Goldschicht. Säuren zersetzen das Salz ebenfalls, auch organische Körper, mit der Zeit zersetzt es sich von selbst. Beim Erhitzen hinterlässt es Gold und schwefelsaures Kali (Fremy, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, S. 46).

Knallgold (*Aurum fulminans*). Das Knallgold ist eine Entdeckung der Alchymisten. Die erste Vorschrift zu seiner Bereitung giebt Basilius Valentinus; es wird darnach eine mit Salmiak versetzte Goldlösung mit *Sal tartari* gefällt. Jetzt bereitet man es entweder durch Fällung einer möglichst neutralen Lösung von Goldchlorid mit Ammoniakflüssigkeit, unter Vermeidung eines zu bedeutenden Ueberschusses der letzteren, oder durch Digestion von frisch niedergeschlagenem Goldoxyd mit Ammoniakflüssigkeit. Die Neigung des Goldoxyds, mit Ammoniak Knallgold zu geben, ist so gross, dass es Ammonsalze zersetzt. Digerirt man z. B. Goldoxyd mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammon, so entsteht Knallgold und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Knallgold ist ein gelbbraunes Pulver. Die chemische Constitution ist noch nicht mit Sicherheit erkannt; es gilt für Goldoxyd-Ammoniak, der Formel: $AuO_3, 2H_3N$, entsprechend. Es explodirt durch Reiben, durch Stoss und durch Erhitzen äusserst heftig, mit hellem Knalle. Die Zersetzungsproducte sind Gold, Ammoniak, Stickstoffgas und Wasser. Die Explosion erfolgt nur wenn es vollkommen trocken ist, und um so leichter und heftiger, je reiner es ist, das ist, je sorgfältiger es nach seiner Darstellung mit heissem, am besten etwas ammoniakalischem Wasser ausgesüsst wurde. Scharf getrocknet kann es dann bei der leisesten Berührung explodiren, und es darf deshalb trocken nicht aufbewahrt werden. Mit einer beträchtlichen Menge eines indifferenten Körpers, z. B. schwefelsauren Kalis gemengt, wird es beim Erhitzen ohne Explosion zerlegt. Verdünnte Säuren wirken nicht oder wenig darauf ein, selbst concentrirte Salzsäure löst nur eine geringe Menge davon. In Wasser suspendirt, wird es aber durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, eben so wenn man es mit verdünnter Salzsäure und Zink oder Eisen digerirt. Concentrirte Schwefelsäure damit erhitzt, scheidet Gold aus und die Säure enthält schwefelsaures Ammoniak.

Giebt man zu der Auflösung von Goldchlorid Ammoniakflüssigkeit in geringer Menge, so fällt gelbes chlorhaltiges Knallgold nieder (Verbindung von Goldchlorid- und Goldoxyd-Ammoniak, Dumas), das weit weniger heftig als das reine Knallgold explodirt, sich aber bei der Digestion mit ammoniakalischem und kalihaltigem Wasser in dies umwandelt.

Man benutzt das Knallgold zur Darstellung von Kalium-Goldcyanür (siehe dies).

Verbindungen mit Schwefel.

Schwefelgold. — Das Vereinigungsstreben zwischen Gold und Schwefel ist sehr gering. Man kann das Gold nicht durch Schmelzen mit Schwefel vereinigen; darauf beruht die Scheidung des Golds durch Guss und Fluss (Seite 772).

Nach Levol ist der schwarze Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung von Goldchlorid fällt, die Verbindung: AuS_2 oder AuS, AuS_3.

$$4\,AuCl_3 \text{ und } 9\,HS \text{ und } 3\,HO \text{ geben } 4\,AuS_2 \text{ und } 12\,HCl \text{ und } SO_3.$$

Der Niederschlag hält sehr hartnäckig Wasser zurück. Er löst sich in alkalischen Sulfureten. Aus einer siedenden Lösung von Goldchlorid fällt Schwefelwasserstoffgas metallisches Gold:

$$4\,AuCl_3 \text{ und } 3\,HS \text{ und } 9\,HO \text{ geben } 4\,Au \text{ und } 12\,HCl \text{ und } 3\,SO_3.$$

Verbindungen mit den Halogenen.

Goldchlorür: AuCl. — Man erhält Goldchlorür, wenn man das bei dem Eindampfen der Goldlösung zurückbleibende pulverige Chlorid, unter Umrühren, bei 150° C. erhitzt, bis die Entwickelung von Chlor aufhört und das Product gelblich weiss geworden ist. Es ist unlöslich in Wasser, zerfällt beim Uebergiessen mit Wasser, in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich, in sich lösendes Chlorid und in Metall. Kalilauge scheidet Oxydul daraus (Seite 777). Nach Meillet enthält die Fizeau'sche Goldlösung aus 1 Thl. Goldchlorid und 3 Thln. unterschwefligsauren Natron ein, in farblosen Nadeln krystallisirendes Natrium-Goldchlorür: NaCl, AuCl (S. 778).

Goldchlorid; $AuCl_3$. — Aequivalent: 302,68 und 3783,5. — In 100: Gold 64,9, Chlor 35,1.

Dies Chlorid ist in der gewöhnlichen Goldlösung enthalten, welche man durch Behandeln von Gold mit Königswasser (aus 4 bis 6 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure) darstellt. Wurde so viel Salzsäure genommen, dass dadurch nicht allein die Salpetersäure vollständig zersetzt werden kann, sondern dass noch ein Ueberschuss bleibt, so besitzt die Lösung eine hellgelbe Farbe, und sie liefert dann nach dem Verdampfen — was zuletzt im Wasserbade geschieht — wenn sie eine gewisse Concentration erreicht hat, beim Erkalten lange, gelbe, nadelförmige, in feuchter Luft zerfliessliche Krystalle vom sogenanntem sauren Goldchlorid, das ist von einer Verbindung aus Goldchlorid und Chlorwasserstoffsäure. Die gelbe Goldlösung enthält diese Verbindung.

Setzt man das Eindampfen der Goldlösung im Wasserbade weiter fort, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, die rückständige Flüssigkeit färbt sich immer dunkler und erstarrt endlich beim Erkalten zu einer rothen blätterig krystallinischen Masse von neutralem Goldchlorid, welche an der Luft schnell zerfliesst und mit Wasser, je nach der Concentration, eine gelbrothe oder rothgelbe Lösung giebt. Auch die gelben Krystalle des sauren Goldchlorids selbst hinterlassen natürlich, wenn sie im Wasserbade geschmolzen und erhitzt werden, das rothe Chlorid.

Völlig frei von Chlorwasserstoffsäure, wie auch frei von Chlorür, ist das Chlorid auf angegebene Weise schwierig zu erlangen, da die Temperatur, bei welcher die letzten Reste der Säure entweichen, und die Temperatur, bei welcher das Chlorid anfängt Chlor auszugeben, fast zusammenfallen. Vollkommen frei von der sauren Verbindung lässt es sich durch Zersetzung des Chlorürs mit Wasser darstellen (S. 783).

Ausser von Wasser wird das Goldchlorid auch von Alkohol und Aether mit Leichtigkeit gelöst, und selbst einige ätherische Oele nehmen es auf. Schüttelt man eine möglichst neutrale wässerige Lösung desselben mit Aether, so entzieht dieser der Lösung das Chlorid und schwimmt goldhaltig über der wässerigen Flüssigkeit.

Die Aetherlösung des Goldchlorids kann zum Vergolden von Stahl benutzt werden. Man taucht die polirten Stahlwaaren in die Lösung oder giesst die Lösung darauf, spühlt sie rasch mit vielem lauwarmen Wasser ab und trocknet sie dann schnell durch Einstecken in erwärmtem Sand. Polirte Messerklingen z. B. lassen sich auf diese Weise sehr schön, aber nicht sehr dauerhaft, vergolden.

Die völlig neutrale wässerige Lösung des Chlorids setzt, selbst in verschlossenen Gefässen, mit der Zeit Gold ab, besonders an der dem Lichte zugekehrten Seite der Gefässe, in denen sie enthalten ist; die saure Lösung hält sich unverändert.

Das Verhalten der Goldlösung gegen chemische Agentien ergiebt sich zum Theil schon aus Früherem.

Die feuerbeständigen Alkalien und die alkalischen Erden fällen daraus allmälig gelbe oder braungelbe Niederschläge, welche Verbindungen sind von Goldoxyd mit diesen Basen und welche zur Darstellung von Goldoxyd benutzt werden (S. 779).

Ammoniakflüssigkeit schlägt Knallgold nieder (S. 781), auch kohlensaures Ammon thut dies, während kohlensaures Kali und Natron im Allgemeinen wie Kali und Natron wirken.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelgold (Seite 782), dass sich in Schwefelammonium, besonders auf Zusatz von Kali, auflöst.

Zinnchlorid enthaltendes Zinnchlorür bringt einen purpurfarbenen Niederschlag (Goldpurpur) hervor, was für das Vorhandensein von Gold sehr charakteristisch ist.

Bemerkt zu werden verdient auch die Wirkung einiger Säuren und von salpetersaurem Silberoxyd. Concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure scheiden nämlich aus der Lösung das Goldchlorid ab, und salpetersaures Silberoxyd fällt ein Gemenge von Chlorsilber und Goldoxyd, da dies letztere nicht von der freiwerdenden Salpetersäure gelöst wird.

Eine Manchfaltigkeit von Körpern reducirt aus der Goldlösung das Gold, so Phosphor und viele Metalle, selbst Quecksilber, Silber, Palladium, ferner die gewöhnlichen desoxydirenden Substanzen, wie phosphorige Säure, schweflige Säure, auch Stickstoffoxydgas und Salpetrigsäure-Salze, die Eisenoxydulsalze (S. 774), die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, das Antimonchlorid (S. 774), die arsenige Säure. Auch viele organische Substanzen, pflanzliche und thierische, wirken reducirend, so Oxalsäure (S. 774), Weinsäure, Gallussäure; bei Gegenwart von Kali, in der Wärme, fast alle. Viele derselben werden durch die Goldlösung am Lichte schön roth gefärbt, so Papier, Leinwand, Seide, Wolle und namentlich auch die Haut, wie jeder erfahren hat, der mit Goldlösung arbeitet. Die Ursache dieser Färbung ist noch nicht ermittelt, man vermuthet die Existenz eines rothen Oxyds. — Das Goldchlorid oder die Lösung desselben ist der Ausgangspunkt für die übrigen Goldpräparate.

Mit den positiven Chloriden bildet das Goldchlorid ausgezeichnete Doppelchloride (Chloraurate von Bonsdorff's). Sie haben im krystallisirten Zustande alle eine orangegelbe Farbe; beim Verwittern werden sie citrongelb, aber im wasserfreien Znstande sind sie intensiv roth. Ihre Formel ist dann: $RCl, AuCl_3$. Man erhält diese Salze durch Verdampfen vermischter Auflösungen ihrer Bestandtheile.

Kaliumgoldchlorid (Kaliumchloraurat) ist: $KaCl, AuCl_3 + 5HO$, und besteht hiernach in 100 aus 17,57 Chlorkalium, 71,84 Goldchlorid (worin 64,83 Gold) und 10,59 Wasser. Es bildet entweder gestreifte Prismen oder dünne sechsseitige Tafeln, welche an der Luft verwittern, und bei 100° C. das Wasser abgeben. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen leicht, giebt dann Chlor ab, wird roth, fast schwarz, ohne seine Flüssigkeit zu verlieren und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse, welche eine Verbindung von Goldchlorür und Chlorkalium ist.

Ammoniumgoldchlorid: $AmCl, AuCl_3 + 2HO$ (Johnston) krystallisirt in durchsichtigen nadelförmigen Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden.

Natriumgoldchlorid ist: $NaCl, AuCl_3 + 4HO$; es krystallisirt in langen vierseitigen Prismen, welche luftbeständig sind. Zur Darstellung desselben löst man 8 Thle. Gold in Königswasser auf, verdampft die Auflösung bei sehr gelinder Wärme zur Trockne, setzt 2 Thle. Kochsalz hinzu, löst in der nöthigen Menge Wasser und verdampft in gelinder Wärme zur Bildung der Krystalle.

Das Salz ist unter den Namen: *Aurum muriaticum natronatum crystallisatum*, *Sal Auri Figuieri* als Arzneimittel in Anwendung gekommen und nach einigen Pharmacopoeen officinell. Es darf nicht verwechselt werden mit dem *Aurum muriaticum natronatum inspissatum* verschiedener Pharmacopoeen (*Auro-Natrium chloratum* der neuesten preussischen Pharmacopoe), welches ein Gemenge des vorstehenden Salzes mit Kochsalz ist, und auch wohl, obgleich sehr unpassend, unter dem Namen *Aurum muriaticum* geht. Die preussische Pharmacopoe lässt zur Darstellung desselben 6 Thle. Gold in einem Gemenge aus 18 Thln. Salzsäure und 6 Thln. Salpetersäure auflösen, die Lösung zur Syrupconsistenz eindampfen (was im Wasserbade geschehen muss), den erstarrten Rückstand in 48 Thln. Wasser lösen, die filtrirte Lösung mit einer Lösung von 10 Thln. Kochsalz in 48 Thle. Wasser vermischen, hierauf in gelinder Wärme zur Trockne bringen, und den Rückstand zerreiben. Es stellt ein citrongelbes Pulver dar, welches, durch Glühen zersetzt, 30 Proc. Gold hinterlassen muss.

v. Bonsdorff hat ähnliche Doppelchloride mit den Chloriden von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Cadmium, Kobalt und Nickel dargestellt; das Calciumsalz enthält 6 Aeq. Wasser und das Magnesiumsalz 12 Aeq.

Goldbromid: $AuBr_3$. — Zertheiltes Gold wird von wässerigem Brom zu Bromid gelöst. Man erhält ferner eine Bromidlösung durch

Behandeln des Goldes mit einem Gemische aus Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure. Beim Verdampfen der Lösung bleibt das Bromid als dunkelrothe Salzmasse zurück. Es gleicht im Allgemeinen völlig dem Chloride, ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, und bildet mit anderen Bromüren eine ausgedehnte Reihe von Doppelsalzen, die im krystallisirten Zustande eine rothe Farbe besitzen. Das Kalium-Goldbromid ist: $KaBr, AuBr_3 + 5HO$.

Goldjodür: AuJ. — Wird Goldchlorür AuCl (S. 783) mit einer Lösung von Jodkalium übergossen, so bildet sich das proportionale Goldjodür. Da dasselbe durch einen Ueberschuss von Jodkalium zersetzt wird (es entsteht Kalium-Goldjodid und metallisches Gold scheidet sich aus), so muss man sehr vorsichtig operiren.

Giebt man zu der Auflösung von Goldchlorid eine Lösung von Jodkalium, so fällt ebenfalls Jodür nieder, und es scheiden sich gleichzeitig $^2/_3$ des Jods aus dem Jodkalium ab:

$$AuCl_3 \text{ und } 3\,KaJ \text{ geben } 3\,KaCl \text{ und } AuJ \text{ und } 2\,J.$$

Auch hierbei muss man Ueberschuss an Jodkalium sorgfältig vermeiden. Man giebt die Lösung desselben nur nach und nach zu der Goldlösung; sobald man sich dem Punkte der vollständigen Fällung nähert, färbt sich die Flüssigkeit röthlich, indem das Jod von dem Jodkalium gelöst wird. Wegen der alkalischen Reaction, welche das Jodkalium fast immer zeigt und welche eine Zersetzung des Jodürs veranlasst, nimmt man zweckmässiger eine Lösung von Eisenjodür.

Das erhaltene Gemenge von Jodür und Jod wird rasch einige Mal durch Decanthiren und Aufgiessen von Wasser gewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, durch Auflegen auf Fliesspapier von dem aufgesogenen Wasser befreit und dann in einer Trockenstube bei einer Temperatur, welche 30 bis 35° C. nicht übersteigt, mehrere Tage lang getrocknet, wo das beigemengte Jod verdampft, ohne dass von dem Jodür etwas zersetzt wird (Fordos). Vielleicht wäre es zweckmässig, unter einer Glocke über gebranntem Kalk oder concentrirter Kalilauge zu trocknen. Man hat auch empfohlen, das freie Jod durch Kochen mit Wasser zu entfernen, hierbei findet aber Zersetzung Statt. Durch wiederholte rasche Behandlung mit Weingeist lässt sich das Jod fortschaffen; man muss aber zuletzt den Weingeist mit Wasser abwaschen, da er bei längerer Berührung mit dem Jodür Zersetzung veranlasst.

Behandelt man Goldoxyd mit wässeriger Jodwasserstoffsäure, so resultirt ebenfalls Jodür und $^2/_3$ des Jods werden frei.

Nach Fordos ist das Goldjodür ein citrongelbes Pulver, häufig durch freies Gold oder Jod etwas grünlich, daher auch mit der Zeit etwas grünlich werdend, indem es selbst in verschlossenen Gefässen in seine Bestandtheile zerfällt. Eine Temperatur von 50 bis 60° C. beschleunigt die Zersetzung sehr und bei 120° C. erfolgt sie augenblicklich.

In Wasser ist das Jodür unlöslich, wird aber bei Siedhitze davon

zersetzt. Kalilauge scheidet augenblicklich Gold ab, indem Jodkalium und jodsaures Kali entstehen. Die Lösungen von Jodkalium, Eisenjodür, auch Jodwasserstoffsäure, färben sich in Berührung damit braun, indem lösliche Jodid-Verbindungen entstehen und Gold ausgeschieden wird. Johnston giebt an, dass sich aus einer erhitzten, mit Jodkalium in geringem Ueberschuss versetzten Goldlösung beim Erkalten ein Theil Jodür in gelben, goldglänzenden Krystallen ausscheide, die etwas Gold mechanisch eingeschlossen enthalten.

Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte nicht auf das Jodür, in der Hitze erfolgt Zersetzung, ebenso durch Salzsäure. Brom und Chlor zersetzen es sogleich.

Aether zerlegt das Jodür in seine Bestandtheile, auch Weingeist thut dies, aber langsamer, ebenso findet Zersetzung Statt beim Zusammenreiben mit Zucker und mit Fett. Mit Gummi arabicum kann es aber sowohl trocken als feucht zusammengebracht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, was für die arzneiliche Anwendung desselben von Wichtigkeit ist.

Eisen scheidet bei Gegenwart von Wasser das Gold aus dem Jodür ab, indem Eisenjodür entsteht.

Goldjodid. — Das dem Goldchlorid entsprechende Goldjodid, AuJ_3, ist höchst unbeständig, indem es äusserst schnell in Jod und Jodür zerfällt (siehe dies). Es ist fast nur in Verbindung mit alkalischen Jodüren gekannt. Giebt man zu einer Auflösung von Jodkalium allmälig neutrale Goldchloridlösung, so löst sich der entstehende Niederschlag mit grüner Farbe auf, bis auf 4 Aeq. Jodkalium 1 Aeq. Goldchlorid kommt, dann fällt, unter Entfärbung der Flüssigkeit, Goldjodid als dunkelgrüner Niederschlag nieder, der beim Trocknen das Jod zum Theil entlässt und sich nach und nach in Jodür verwandelt (Johnston).

Aus der Lösung, welche 4 Aeq. Jodkalium auf 1 Aeq. Goldchlorid enthält, krystallisirt beim Verdampfen über Schwefelsäure Kalium-Goldjodid: KaJ, AuJ_3, in glänzenden schwarzen langen dünnen prismatischen Krystallen, welche schon bei gelindem Erwärmen und auch durch Wasser zersetzt werden. Die Natrium- und Ammonium-Verbindungen gleichen den Kalium-Verbindungen (Johnston).

Die Verbindungen des Goldes mit Cyan und die Doppelcyanüre, welche dieselben geben, haben in neuerer Zeit ein besonderes Interesse erlangt, weil man sie sehr allgemein zur galvanischen Vergoldung anwendet. Wir verdanken Himly eine ausgezeichnete Untersuchung über dieselben (Annal. der Chemie und Pharm., Bd. 42, S. 157 ff. und 337 ff.).

Goldcyanür: AuCy. — Wird eine Auflösung von Kalium-Goldcyanür (siehe dies) bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure vermischt, so bleibt dieselbe lange Zeit klar und es ist keine Spur von freiwerdender Blausäure durch den Geruch zu erkennen. Erwärmt man aber, so scheidet sich schon bei 56° C. der grösste Theil des Gold-

cyanürs als ein schön canariengelbes krystallinisches Pulver nach und nach aus; verdampft man im Wasserbade zur Trockne, so wird das Salz vollständig zersetzt, es entweicht Blausäure und im Rückstande finden sich nur Chlorkalium und Goldcyanür, von denen das erstere durch Wasser ausgezogen, das letztere leicht ausgewaschen werden kann. Man muss hierbei das Sonnenlicht vermeiden, weil dadurch eine grünliche Färbung, in Folge von Zersetzung, hervorgerufen wird. Auch aus dem Kalium-Goldcyanid lässt sich auf ähnliche Weise das Cyanür darstellen, wobei natürlich 2 Aeq. Cyan frei werden oder Zersetzung erleiden müssen.

Vermischt man eine Lösung von Goldchlorid mit einer Lösung von Cyankalium, so fällt nur dann Goldcyanür nieder, wenn die erstere sauer ist, ist sie neutral, so bleibt die Flüssigkeit klar, weil sich das lösliche Kalium-Goldcyanür bildet.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit Cyanquecksilber versetzt (auf das Chlorid aus 1 Thl. Gold 2 Thle. Cyanquecksilber) und unter Umrühren zur Trockne verdampft, bis der Rückstand gelb erscheint, dieser dann mit Alkohol behandelt, so bleibt Goldcyanür zurück:

$$AuCl_3 \text{ und } 3\,HgCy \text{ geben } 3\,HgCl \text{ und } AuCy \text{ und } 2\,Cy.$$

Behandelt man den Rückstand anstatt mit Alkohol mit Wasser, so wird weniger von dem Cyanür erhalten, weil sich eine lösliche Verbindung desselben mit Quecksilberchlorid bildet (Desfosses).

Uebergiesst man Goldoxydhydrat mit Blausäure, kocht und dampft zur Trockne, so bleibt ebenfalls Goldcyanür.

Das Goldcyanür ist ein schön gelbes krystallinisches Pulver, das im Sonnenlichte mit Farben spielt und unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln erscheint. Es ist geschmacklos, unlöslich im Wasser, Alkohol und Aether und wird von Säuren nicht zersetzt. Auch kalte Kalilauge wirkt nicht darauf, mit derselben gekocht, entsteht aber Kalium-Goldcyanür (und Cyansäure-Salz?) unter Ausscheidung von Gold. Von Schwefelwasserstoff wird es nicht verändert, von Schwefelammonium zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit gelöst, aus welcher Säuren Schwefelgold fällen. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyan und Gold, an der Luft erhitzt, verglimmt es zu Gold.

Von den Lösungen der alkalischen Cyanüre, z. B. Cyankalium, wird das Goldcyanür leicht gelöst, die löslichen Doppelcyanüre, welche entstehen, sind nach der Formel: $RCy, AuCy$ zusammengesetzt. Ammoniakflüssigkeit und die Lösung von unterschwefligsaurem Natron lösen das Cyanür ebenfalls auf (Himly a. a. O.).

Kalium-Goldcyanür: $KaCy, AuCy$. — Dies interessante Doppelcyanür kann direct durch Auflösen von 77 Thln. Goldcyanür in einer Auflösung von 23 Thln. Cyankalium dargestellt werden. Da es in der heissen Flüssigkeit weit löslicher ist als in der kalten, so krystallisirt

es schon beim Erkalten, wenn die Cyankaliumlösung heiss und concentrirt genommen wurde, im anderen Falle muss man verdampfen.

Nach Himly wird das Salz am vortheilhaftesten auf folgende Weise dargestellt. Man bereitet eine möglichst neutrale Goldlösung aus 7 Thln. Gold, fällt daraus, durch überschüssiges Ammoniak, Knallgold und trägt dies in eine heisse Lösung von 6 Thln. reinem Cyankalium, in welche man zuletzt auch das Filter selbst mit legt. Die Auflösung wird sogleich farblos und es entwickelt sich reichlich Ammoniak. Auch hier schiesst das Salz schon beim Erkalten in grossen prismatischen Krystallen an, wenn man wenig Wasser zum Auflösen des Cyankaliums genommen hat und wenn die Lösung erwärmt wurde. Die Mutterlauge giebt ein schlecht krystallisirendes kalihaltiges Salz; man zersetzt dieselbe daher am besten durch Eindampfen mit Salzsäure, um das Goldcyanür daraus zu scheiden, aus welchem man dann direct, durch Auflösen in Cyankalium in dem oben angegebenen Verhältniss, das Doppelcyanür bereiten kann. Sämmtliches erhaltene Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wie das Knallgold wird auch das Goldoxyd von Cyankaliumlösung leicht aufgenommen, und selbst metallisches Gold löst sich darin bei Zutritt von Luft, welche den Sauerstoff zur Bildung von Kali hergiebt (Elsner). Ob bei dem Auflösen des Oxyds, neben Kali, gleichzeitig auch cyansaures Kali entsteht, ist noch ungewiss; Himly nimmt dies an, weil die Lösung beim Abdampfen Ammoniak entwickele, in Folge der Zersetzung des Cyansäure-Salzes.

Nach Jewreinoff, Glassford und Napier entsteht das Doppelcyanür auch beim Auflösen von Goldchlorid in Cyankaliumlösung, und diese Lösung, welche, mit Salzsäure eingedampft, Goldcyanür liefert (?), dürfte dann zur bequemen Darstellung des letzteren, um damit das reine Doppelcyanür darzustellen, am besten geeignet sein. Oder enthält die so bereitete Lösung Kalium-Goldcyanid, aus welchem durch Einwirkung der Säure in der Wärme Cyanür gefällt wird? (Vergleiche unten Kalium-Goldcyanid.)

Das Kalium-Goldcyanür besitzt die Krystallform des Schwefels. Die Krystallisationstendenz desselben ist so gross, dass man, bei gehöriger Concentration einer Lösung, schon nach 10 Minuten zolllange Krystalle erhalten kann. Es ist farblos, fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser löslich, in 7 Thln. kalten Wassers (Himly). Alkohol nimmt nur wenig davon auf, so dass es dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt werden kann; Aether löst es nicht. Es schmeckt salzig süsslich, nachher metallisch. Nur durch sehr starkes Glühen wird es vollständig zersetzt, so dass beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser alles Gold zurückbleibt. Mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand geglüht, bleibt ebenfalls nur schwefelsaures Kali und Gold. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Säuren nur wenig auf seine Lösung, beim Eindampfen mit Salzsäure wird aber alles Gold als Cyanür

abgeschieden (siehe dies). Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung des Salzes einen weissen käsigen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Cyansilber und Goldcyanür zu sein scheint (Himly).

Das Kalium-Goldcyanür hat eine grosse praktische Bedeutung erhalten, indem eine reine Lösung desselben oder eine Flüssigkeit, welche dasselbe enthält, zur galvanischen Vergoldung in Anwendung gezogen wird. Ueber die Darstellung einer passenden Vergoldungsflüssigkeit siehe unten.

Ammonium-Goldcyanür: AmCy, AuCy. — Wird eine gemischte Lösung von Kalium-Goldcyanür und schwefelsaurem Ammon mit Weingeist versetzt, so fällt schwefelsaures Kali nieder und die Flüssigkeit enthält das Ammonium-Doppelcyanür. Beim Verdampfen bleibt es als krystallinische Salzkruste zurück (Himly).

Mit den Chlorüren von Mangan, Zinn und Zink, so wie mit salpetersaurem Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd giebt die Lösung des Kalium-Goldcyanürs weisse Niederschläge (Glassford und Napier).

Goldcyanid: $AuCy_3$. — Nach Himly, welcher das Goldcyanid zuerst erhalten hat, wird dasselbe zwar durch alle stärkeren Säuren aus dem Kalium-Goldcyanid (siehe dies) abgeschieden, jedoch liefert das folgende Verfahren am leichtesten ein vollkommen reines Präparat.

Man löst Kalium-Goldcyanid (siehe dies) in Wasser und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Es scheidet sich sogleich ein käsiger weisser Niederschlag aus, welcher eine Doppelverbindung aus Cyansilber und Goldcyanid ist. Der vollständig ausgewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und hierauf eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Salzsäure zugegeben, wobei man häufig umrührt und Erwärmung vermeidet, da diese zur Bildung von gelbem Goldcyanür Veranlassung giebt. Die dann abfiltrirte Flüssigkeit, über Schwefelsäure und Kalk im Vacuo verdampft, liefert das Cyanid als eine weisse, oder von Cyanür etwas gelbliche Salzmasse, welche, mit Wasser oder Alkohol behandelt, eine Lösung giebt, aus der beim Verdampfen Krystalle des Cyanids anschiessen.

Das Goldcyanid krystallisirt oft in grossen Blättern und Tafeln, welche der Formel: $AuCy_3 + 6HO$ entsprechen. Es ist in jeder Menge Wassers auflöslich, indess luftbeständig; fast eben so löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird beim Verdampfen in der Wärme theilweis zersetzt. Beim Erhitzen giebt es erst Blausäure, dann Cyan, und es bleibt kohlehaltiges Gold, das an der Luft leicht zu reinem Gold verbrennt (Himly, Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 42, S. 337). Gmelin meint, dass es möglicherweise ein saures Goldcyanid sei, nach der Formel: $HCy, AuCy_3 + 3HO$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt denselben Goldgehalt, wie die von Himly aufgestellte, und Himly hat nur das Gold bestimmt (Handbuch). Wie

das Goldcyanür bildet auch das Goldcyanid mit alkalischen Cyanüren Doppelsalze.

Kalium-Goldcyanid. Wasserfrei: KaCy, $AuCy_3$. — Dies Doppelcyanid wird, nach Himly, am besten auf folgende Weise dargestellt. Man verwandelt 35 Thle. Gold in möglichst neutrales Goldchlorid, löst dies in Wasser und giesst die Lösung nach und nach in eine erhitzte Lösung von 46 Thln. reinem Cyankalium. Augenblicklich verschwindet die gelbe Farbe des Chlorids, und beim Erkalten scheidet sich, wenn die Lösungen concentrirt angewandt wurden, das Kalium-Goldcyanid in grossen schönen tafelförmigen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Auch Rammelsberg erhielt das Salz auf diesem Wege (vergleiche oben S. 789 bei Kalium-Goldcyanür). Das in der Lösung zurückbleibende Gold lässt sich durch Hinzugeben von Schwefelkalium und Ansäuern mit Salzsäure als Schwefelgold fällen.

Die Krystalle des Kalium-Goldcyanids werden an der Luft milchweiss und verlieren im Vacuo, so wie bei 100° C. das Wasser vollständig. Der Wassergehalt (3,76 Proc.) entspricht der Formel: 2 (KaCy, $AuCy_3$) + 3 HO. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sich das Salz in Kalium-Goldcyanür, das in starker Glühhitze zersetzt wird. Weingeist löst es nicht.

Aus der wässerigen Lösung des Doppelcyanids scheidet salpetersaures Silberoxyd Silber-Goldcyanid als käsigen Niederschlag ab, der sich am Lichte dunkler färbt, nicht von Salpetersäure, wohl aber von Ammoniak gelöst wird. Quecksilberchlorid fällt, nach Himly, die Lösung nicht, weil lösliches Goldcyanid: $AuCy_3$ entsteht, während, nach Rammelsberg, dadurch ein Niederschlag von Cyanür: AuCy hervorgebracht wird. Auch das Verhalten gegen Säuren muss noch näher untersucht werden (vergl. S. 789).

Ammonium-Goldcyanid. Zur Darstellung der Verbindung trug Himly in eine wässerige Auflösung von Cyanammonium, durch Destillation von Blutlaugensalz, Salmiak und Wasser dargestellt, Goldoxydhydrat bis zur Sättigung, erwärmte, verdampfte die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, wobei sich eine rostgelbe Substanz ausschied, zog den Rückstand mit Wasser aus und liess die Lösung freiwillig verdampfen. Das Salz krystallisirt in grossen Tafeln, der Formel: AmCy, $AuCy_3$ + 2 HO entsprechend. Es ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol sehr löslich, in Aether fast unlöslich. Beim Erhitzen wird es sehr leicht zersetzt.

Goldrhodanid? Die Auflösung von Rhodankalium bringt in Goldchloridlösung einen fleischfarbenen Niederschlag hervor.

Goldpurpur. Cassius' Goldpurpur. — Der purpurfarbene Niederschlag, welcher durch eine Zinnlösung in einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid entsteht und welcher zu den violetten, carminrothen

und rosenrothen Farben in der Porzellanmalerei Anwendung erleidet, wird Goldpurpur genannt.

Es scheint ausgemacht, dass die Zinnlösung, wenn sie diesen Niederschlag geben soll, sowohl Zinnchlorür als Zinnchlorid enthalten müsse. Die Lösung des reinen Chlorids bewirkt gar keine Fällung der Goldlösung; die Lösung des reinen Chlorürs bringt in nicht sehr verdünnter Goldlösung einen braunen Niederschlag von Gold-Zinn hervor, in sehr verdünnter Lösung wahrscheinlich nur deshalb einen purpurfarbenen Niederschlag, weil das Sauerstoffgas, welches in dem zur Verdünnung angewandten Wasser enthalten ist, hinreicht, die Bildung der erforderlichen Menge von Chlorid und Oxyd zu veranlassen.

Die Farbe des Niederschlags ist abhängig von dem Verhältnisse des Chlorürs zu dem Chloride in der angewandten Zinnauflösung, von dem Verhältniss der Zinnlösung zur Goldlösung und von dem Grade der Verdünnung. Die Goldlösung muss frei sein von Salpetersäure. 1 Thl. krystallisirtes Zinnchlorür und 2 Thle. krystallisirtes Zinnchlorid geben mit 1 Thl. krystallisirtem Goldchlorid einen schönen purpurfarbenen Niederschlag; Ueberschuss an Zinnchlorür nuancirt in Gelb, Blau, Grün; Ueberschuss an Chlorid in Roth und Violett (Buisson).

Zahlreiche Vorschriften sind gegeben, um das Präparat von der für den genannten Zweck möglichst geeigneten Beschaffenheit zu erhalten, wobei zu bemerken, dass keineswegs das Präparat, welches im Aeussern am schönsten gefärbt sich zeigt, auch stets auf Porzellan die schönsten Farben liefert. Mancher sehr schön rothe Niederschlag lieferte mir nur ein Violett auf Porzellan, während braune Niederschläge mir oft sehr schönes Carminroth oder Amaranthroth gaben. Der Niederschlag lagert sich öfters sehr langsam aus der Flüssigkeit ab, so dass diese wie eine Lösung desselben erscheint. Man hat viele Mittel zur schnelleren Absonderung vorgeschlagen, ich habe durch einige Tropfen Schwefelsäure sehr gute Resultate erhalten. Für die Verwendung in der Porzellanmalerei wird der Purpur auf das Innigste mit bleihaltigem Fluss, aus 2 Thln. Mennige, 1 Thl. Sand und 1 Thl. calcinirtem Borax, gemengt (Bd. II. 2, S. 621). Durch Zusatz von fein zertheiltem Silber oder kohlensaurem Silberoxyd wird es in Rosa nuancirt.

Die ältesten Vorschriften zur Bereitung des Purpurs sind natürlich nur auf empirischem Wege gefunden. Nach denselben wurde im Allgemeinen eine sehr verdünnte salpetersäurefreie Goldlösung, durch Eindampfen der Goldlösung zur Krystallisation und Auflösen des Rückstandes in vielem Wasser erhalten, mit einer ebenfalls sehr verdünnten Zinnlösung gefällt, die man sich durch Eintragen von sehr reinem Zinn in ein mit gleichen Theilen Weingeist vermischtes Königswasser, unter Vermeidung jeder Erwärmung, dargestellt hatte. Durch Probiren wurde der gehörige Grad der Verdünnung der beiden Lösungen gefunden.

An diese älteren Vorschriften reiht sich die von Bohlen gegebene an (Archiv für Pharmacie, Bd. 57, S. 277). Nach derselben wird in

ein Gemisch aus 4 Thln. Salpetersäure von 1,24 specif. Gewicht und 1 Thl. Salzsäure, dem die Hälfte 80procentigen Weingeistes zugesetzt ist, in kleinen Portionen allmälig so viel chemisch reines Zinn eingetragen, dass sich nichts mehr daraus löst. Man stellt hierbei das Gefäss in kaltes Wasser oder in Schnee. Die behutsam abgegossene Lösung wird mit dem 80fachen Gewichte destillirten Wassers verdünnt und nun mit einer salpetersäurefreien Goldlösung vermischt, die man mit 360 Theilen Wasser verdünnt hat. Der Niederschlag ist purpurroth und bleibt auch nach dem Trocknen so. Die Zinnlösung muss stets frisch bereitet sein. Als Fluss wird ein Bleiglas aus 6 Thln. Mennige, 2 Thln. Kieselerde und 5 Thln. gebranntem Borax empfohlen.

Nach Lüdersdorf stellt man sich aus einem Ducaten eine Goldlösung dar, raucht diese zur Trockne ab und löst den Rückstand in 10 Thln. destillirtem Wasser. Ferner bereitet man sich eine Zinnlösung aus 1 Drachme Zinnsalz und 4 Unzen Wasser und eine Lösung aus 1 Drachme arabischem Gummi in 3 Unzen Wasser. Man nimmt nun 3 Unzen destillirtes Wasser, 28 Gran der Gummilösung, 14 Gran der Zinnlösung und 23 Gran der Goldlösung, mischt dieselben und fügt so viel 80procentigen Spiritus hinzu, dass Trübung erfolgt. Der Goldpurpur setzt sich ab und wird mit 35procentigem Weingeist ausgewaschen. Er sieht nach dem Trocknen bräunlich aus und liefert, wenn alles Gummi ausgewaschen ist, einen Purpur, der nach dem Eintrocknen recht schön ist.

Frick lässt Zinn in sehr stark verdünntem Königswasser ohne alle Erwärmung sich auflösen, bis die Auflösung anfängt zu opalisiren, nimmt dann das überschüssige Zinn heraus und wägt es, verdünnt die Flüssigkeit mit einer sehr grossen Menge Wasser und giesst in dieselbe gleichzeitig ein bestimmtes Gewicht verdünnter Goldauflösung und verdünnter Schwefelsäure. Gold und Zinn müssen in den Auflösungen in dem Verhältniss von 36 : 10 stehen.

Nach Buisson löst man 1 Thl. reinstes Zinn in so viel Salzsäure, dass die Auflösung möglichst neutral wird; ferner löst man 2 Thle. Zinn in Königswasser, aus 3 Salpetersäure und 1 Salzsäure, so dass die Auflösung kein Chlorür enthält; endlich löst man 7 Thle. feines Gold in so viel eines Gemisches aus 1 Salpetersäure und 6 Salzsäure auf, dass eine möglichst neutrale Auflösung entsteht. Die letztere Auflösung wird hierauf mit 3500 Thln. Wasser (dem 500fachen Gewichte des Goldes) verdünnt, zu derselben die Auflösung des Zinnchlorids gegossen und dann tropfenweise von der Auflösung des Zinnchlorürs zugesetzt, bis der sich bildende Niederschlag den gewünschten Farbenton besitzt. Capaun empfiehlt als besseres Verhältniss: 4 Thle. Zinn in Salzsäure, 8 Thle. Zinn in Königswasser gelöst auf 7 Thle. Gold (Journal für prakt. Chemie, Bd. 22, S. 153).

Fuchs hat zur Darstellung des Goldpurpurs die Auflösung des von ihm entdeckten Zinnsesquioxyduls empfohlen (S. 336). Man giebt eine

Auflösung von Zinnchlorür zu einer Auflösung von Eisenchlorid, bis die Farbe der letzteren grünlich geworden ist, und setzt die so entstandene Flüssigkeit tropfenweise zu einer sehr (bis zum 360fachen Gewichte des Goldes, Capaun) verdünnten, salpetersäurefreien Auflösung von Goldchlorid. Nach 24 Stunden hat sich ein braunes Pulver abgelagert, welches einigermaassen purpurroth durchscheinend ist, getrocknet und zerrieben aber tief blau (braun, Capaun) erscheint.

Auch Wächter hat Vorschriften zur Bereitung des Purpurs von verschiedenen Nuancen gegeben (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 116 ff.). Zu hellem Purpur werden 5 Grm. Zinndrehspähne in kochendem Königswasser gelöst und die Lösung im Wasserbade so weit concentrirt, dass sie fest wird. Das auf diese Weise dargestellte, noch etwas überschüssige Salzsäure enthaltende Zinnchlorid wird in wenig destillirtem Wasser gelöst und mit 2 Grm. reiner Zinnchlorürlösung von 1,7 specif. Gewicht vermischt, welche durch Kochen von Zinnspähnen im Ueberschuss mit Salzsäure bis zur genügenden Concentration bereitet ist. Die gemischte Zinnlösung wird in einem Glashafen mit 10 Litres destillirtem Wasser verdünnt, wobei keine Ausscheidung von Zinnoxyd erfolgen darf, was vorher mit einer Probe zu ermitteln. Zu der Zinnlösung giebt man nun eine möglichst neutrale Goldlösung aus 0,5 Grm. Gold; die Flüssigkeit nimmt eine tiefrothe Farbe an und auf Zusatz von 50 Grm. Ammoniakflüssigkeit scheidet sich der Niederschlag ab, wenn nicht, setzt man einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu. Der Niederschlag wird rasch und wiederholt durch Decanthiren u. s. w. abgesüsst, auf einem Filter gesammelt, feucht mit einem silbernen Spatel heruntergenommen und mit 20 Grm. Bleifluss aus 2 Thln. Mennige, 1 Thl. Quarzsand und 1 Thl. calcinirtem Borax gemengt. Nach der Trockne mischt man 3 Grm. kohlensaures Silberoxyd hinzu. Man erhält so 33 Grm. Purpur. Ohne Silberzusatz liefert dieser Purpur eine amaranthrothe Farbe. — Zu dunklem Purpur wird die mit 10 Litres Wasser verdünnte Goldlösung aus 0,5 Grm. Gold unter stetem Umrühren mit 7,5 Grm. der Zinnchlorürlösung von 1,7 specif. Gewicht vermischt und die Ablagerung des Niederschlags durch einige Tropfen Schwefelsäure bewirkt. Mit 10 Grm. Bleifluss und 0,5 Grm. kohlensaurem Silberoxyd gemengt, erhält man 13 Grm. Dunkelpurpur. — Rosa wird auf folgende Weise dargestellt. Man löst 1 Grm. Gold in Königswasser, vermischt die Lösung mit einer Lösung von 50 Grm. Alaun in 20 Litres Brunnenwasser, fügt 1,5 Grm. Zinnchlorürlösung von 1,7 specif. Gewicht hinzu, und hierauf so viel Ammoniakflüssigkeit, dass alle Thonerde gefällt wird. Der sehr oft mit Brunnenwasser abgewaschene Niederschlag wiegt getrocknet 13,5 Grm. und wird zur Darstellung der Schmelzfarbe mit 2,5 Grm. kohlensaurem Silberoxyd und 70 Grm. Bleiglas gemengt. Auch zu Rothviolett und Blauviolett sind a. a. O. Vorschriften gegeben.

Bringt man in Goldlösung eine Stange reines Zinn oder Zinngra-

nalien, so entsteht um dieselbe eine rothe wolkige Trübung und es findet allmälig die Ausscheidung des Goldes als Purpur Statt. — Schmilzt man 2 Thle. Gold, $3^1/_2$ Thl. Zinn und 15 Thle. Silber, unter Borax, um die Oxydation des Zinns zu verhüten, und behandelt man diese Legirung mit Salpetersäure, so wird das Silber aufgelöst und es bleibt ein Rückstand von Goldpurpur, welcher das angewandte Gold und Zinn enthält. — Auch beim Kochen von Goldoxydul mit einer Auflösung von zinnsaurem Kali (einer Auflösung von Zinnoxyd in Kalilauge) bildet sich Goldpurpur (Figuier, Pharmaceut. Centralblatt 1844, S. 724).

Wie schon gelegentlich bei den verschiedenen Darstellungsmethoden bemerkt worden, ist das Aenssere des Purpurs sehr verschieden. Er erscheint, getrocknet, bald mehr oder weniger dunkel purpurn, bald bräunlich, bald bläulich. Er enthält Gold, Zinn und Sauerstoff, nur dies ist gewiss; wie diese Elemente gruppirt sind, ist noch nicht gewiss. Das Folgende mag darüber, in Verbindung mit den Angaben über sein chemisches Verhalten gesagt werden. Man wird erkennen, dass diese Angaben nicht immer übereinstimmen, dass es also noch an der sicheren Basis für Schlüsse über seine Constitution fehlt. Zwei Ansichten über die Constitution hat man zur Geltung zu bringen gesucht. Nach der einen Ansicht enthält der Purpur Zinnoxyd, gefärbt durch fein zertheiltes metallisches Gold. Diese Ansicht verlangt die Annahme, dass das Gold in zwei verschiedenen Modificationen, einer gelben und einer purpurfarbigen, auftreten könne. Nach der anderen Ansicht enthält der Purpur sowohl das Zinn als auch das Gold im oxydirten Zustande.

Bis zum Rothglühen erhitzt, verliert der getrocknete Purpur, ohne sein Ansehen zu verändern, ein wenig Wasser, aber keinen Sauerstoff. Königswasser löst dann aus demselben Gold auf und lässt Zinnoxyd zurück. Dies Verhalten zeigt an, dass der Purpur Gold, Zinn und Sauerstoff genau in dem Verhältnisse enthält, welches metallischem Gold und Zinnoxyd entspricht, und spricht dafür, dass er nach dem Glühen wirklich ein Gemenge von Gold und Zinnoxyd ist. Digerirt man feuchten Purpur mit Salzsäure, so entsteht eine Lösung von Zinnchlorid, und metallisches Gold bleibt ungelöst. Hiernach verhält sich auch der nicht geglühte Purpur wie ein Gemenge von Gold und Zinnoxyd. Während nun aber von Einigen behauptet wird, dass Quecksilber aus dem ungeglühten Purpur keine Spur von Gold aufnehme, ja Fuchs dies selbst von dem geglühten Purpur anführt, entzieht, nach Buisson, das Quecksilber bei 100 bis 130° C. dem Purpur alles Gold mit Zurücklassung von Zinnoxyd.

Wird der Purpur feucht mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, so entsteht eine prächtig rothe Flüssigkeit, welche hinsichtlich der Schönheit der Farbe mit der Auflösung des übermangansauren Kalis rivalisirt. Man hat diese Flüssigkeit für eine Auflösung genommen und daraus natürlich den Schluss gezogen, dass der Purpur nicht metallisches Gold enthalten könne. Aber die Flüssigkeit scheint keine wirkliche Lösung

zu sein; bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich daraus nach längerer Zeit, oft erst nach Wochen, die färbende Substanz ab, beim Erwärmen auf 60 bis 80°C. schneller. Mitscherlich (Lehrbuch) führt an, dass eine mit Zinnchlorür versetzte, sehr verdünnte Goldlösung, welche intensiv purpuren gefärbt war, unter dem Mikroskope deutliche Flocken erkennen liess.

Die Chemiker, welche das Gold im oxydirten Zustande im Purpur enthalten glauben, nehmen darin meistens eine besondere rothe Oxydationsstufe des Goldes: AuO_2 an, so namentlich Berzelius und Fuchs. Nach Berzelius kann der Purpur möglicherweise die Verbindung dieses Oxyds mit Zinnsesquioxydul sein, nämlich $AuO_2 + 2 Sn_2O_3$. Eine solche Verbindung müsste 40 Proc. Gold enthalten, und in einem violetten, mit überschüssiger Zinnlösung dargestellten Präparate fand Oberkampf wirklich 39,8 Proc. Gold und 60,2 Zinnoxyd. Ein Blick auf die Formel zeigt, wie leicht nach derselben der Purpur gerade auf in Gold und Zinnoxyd zerfallen kann: $AuO_2, 2 Sn_2O_3 = Au$ und $4 SnO_2$. Sowohl beim Erhitzen für sich, als auch bei der Behandlung mit Salzsäure (siehe oben) fände daher eine solche Umsetzung der Elemente Statt, ebenso bei der Behandlung mit Quecksilber in der Wärme, wenn die Beobachtung von Buisson richtig. Die von verschiedenen Chemikern ausgeführten Analysen des Purpurs haben aber keineswegs übereinstimmende Resultate gegeben, weil sich, wie man glaubt, dem Präparate bei überschüssigem Zinnchlorid, Zinnoxyd, bei überschüssigem Zinnchlorür aber Gold-Zinn beimengt. Berzelius und Gay-Lussac fanden im geglühten Purpur ohngefähr 31 Proc. Gold und 69 Proc. Zinnoxyd: der wasserhaltige enthielt 7,5 Proc. Wasser. Buisson fand dieselbe Menge Gold, in dem nicht geglühten Präparate aber 5 Proc. Chlor. Fuchs giebt für den Purpur die Formel: $2(Sn_2O_3) + AuO_2 + 2 SnO_2 + 6 HO$. Die Existenz eines purpurfarbenen Goldoxyds ist nicht erwiesen, aber man hält dafür, dass es der Körper sei, welcher, wie oben S. 784, gesagt, Haut und Nägel purpurn färbt, wenn man sie mit Goldlösung bestreicht. Papier oder Seide, welche man mittelst Goldlösung purpurn gefärbt hat, werden vergoldet, wenn man sie feucht in Phosphorwasserstoffgas bringt, oder in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas dem Lichte aussetzt.

Kocht man, nach Figuier, den Purpur von verschiedenen Bereitungsmethoden mit Kalilauge, so löst diese daraus veränderliche Mengen von Zinnoxyd, und es bleibt ein Rückstand von constanter Zusammensetzung, nämlich eine Verbindung, welche der Formel: $AuO, 3 SnO_2 + 4 HO$ entspricht, also ein zinnsaures Goldoxydul. Der mit metallischem Zinn dargestellte und der mit zinnsaurem Kali erhaltene Purpur hatte sofort diese Zusammensetzung (Figuier a, a. O.). Das von Berzelius analysirte Präparat enthielt, nach Figuier, die doppelte Menge Zinnoxyd. Wenn der Purpur, wie es oben angegeben, beim Erhitzen gerade auf in Gold und Zinnoxyd zerfällt, kein Sauerstoffgas ausgiebt, so

kann die von Figuier aufgestellte Formel nicht richtig sein. Man sieht also, dass neue Untersuchungen erforderlich sind, um die Constitution des interessanten Präparats festzustellen. Die rothe Farbe des Rubinglases ist wahrscheinlich von demselben Körper abhängig, welcher in dem Purpur enthalten ist, und zur Erzeugung desselben ist Zinn nicht durchaus nothwendig.

Zur Bestimmung und Scheidung des Goldes. — Viele Verbindungen des Goldes hinterlassen beim Glühen metallisches Gold, oder metallisches Gold und Verbindungen, welche durch Wasser und Säuren entfernt werden können. Dies ist ein Weg zur Analyse solcher Verbindungen; er hat das Unangenehme, dass sich das Gold sehr fest an die Tiegelwände ansetzt.

Aus seinen Lösungen, in denen es meistens als Chlorid enthalten ist, wird das Gold als metallisches Gold gefällt. Der Fällungsmittel giebt es viele; man wendet gewöhnlich Eisenvitriol oder Oxalsäure an. Vor der Fällung entfernt man etwa vorhandene Salpetersäure durch Eindampfen der Lösung, nach Zusatz von Salzsäure.

Die Fällung durch Eisenvitriol wird kalt ausgeführt. Die Goldlösung färbt sich nach Zusatz der Eisenvitriollösung dunkel; man rührt anhaltend um, damit sich das Gold nicht theilweis als glänzende Schicht auf die Glaswand ablagere, sammelt das braune Pulver, süsst es anhaltend, zuletzt mit Salzsäure und Wasser aus und erhitzt es, wodurch es braungelb wird.

Bei der Fällung mit Oxalsäure lässt man die Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden in der Wärme stehen. Das Gold wird in glänzenden Blättchen reducirt.

Die Scheidung des Goldes von anderen Metallen, welche mit ihm in einer Auflösung enthalten sind, kann ebenfalls durch Oxalsäure bewerkstelligt werden. Die Oxalsäure eignet sich besser dazu als der Eisenvitriol, weil sie bei der nachfolgenden Bestimmung der anderen Metalle weniger hinderlich ist.

Das Gefälltwerden des Goldes durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen und die Löslichkeit des Schwefelgoldes in Schwefelammonium lassen sich natürlich auch in geeigneten Fällen zur Scheidung benutzen.

Bei der Behandlung vieler Goldlegirungen mit Salpetersäure wird das Gold als Rückstand erhalten.

Eigenthümlickeiten bietet die Analyse der Legirungen des Goldes mit Silber dar. Bei einem beträchtlichen Gehalte an Gold wird nämlich daraus durch Salpetersäure das Silber nicht vollständig gelöst, und bei einem beträchtlichen Gehalte an Silber löst Königswasser nicht vollständig das Gold daraus auf.

Legirungen von Gold und wenig Silber, welche weniger als 15 Proc. Silber enthalten, werden mit Königswasser behandelt; alles Gold

wird gelöst, das Silber bleibt als Chlorsilber ungelöst. Aus der Goldlösung fällt man das Gold durch Eisenvitriol.

Legirungen von grösserem Silbergehalte lassen sich auf diese Weise nicht analysiren, weil das reichlich entstehende Chlorsilber die Legirung an der Oberfläche überzieht und vor der Einwirkung des Lösungsmittels schützt. Beträgt der Silbergehalt 70 Proc. und darüber, so nimmt Salpetersäure daraus das Silber auf, liegt der Silbergehalt zwischen 15 und 70 Procent, so muss man die Legirung erst mit der erforderlichen Menge Silber oder, was eben so gut, und leichter ausführbar ist, mit Blei zusammenschmelzen und dann mit Salpetersäure behandeln. Aus der bleihaltigen Silberlösung fällt man dann das Silber durch eine Lösung von Chlorblei (G. Rose, siehe oben S. 748).

Aus den Legirungen von Gold und Silber von jedem Gehalte kann das Silber durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, in der Nähe der Siedhitze der Säure, oder bequemer, durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali im Platintiegel aufgelöst werden, und auch sehr viele andere Metalle sind dadurch bequem von dem Golde zu scheiden (H. Rose). Ueber Probiren des Goldes siehe unten.

Legirungen des Goldes.

Das Gold lässt sich mit den meisten Metallen zusammenschmelzen, so mit Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Wismuth u. s. w. Von diesen Legirungen des Goldes sind die mit Silber und Kupfer von Wichtigkeit. Wie nämlich nur höchst selten reines Silber, sondern fast stets eine Legirung von Silber und Kupfer verarbeitet wird, theils weil dieselbe härter ist als das reine Silber, theils des geringeren Preises wegen, so verarbeitet man auch zu Goldgeräthschaften fast niemals reines Gold, sondern Legirungen von Gold und Silber oder Gold und Kupfer. Der Gehalt dieser Legirungen wird in Karat und Grän ausgedrückt. Eine Mark hat 24 Karat, 1 Karat 12 Grän; die Mark Gold enthält daher, wie die Mark Silber, 288 Grän. 24karätiges Gold ist Feingold, 22karätiges enthält in 24 Thln. 22 Thle. Feingold und 2 Thle. anderes Metall; 14-karätiges enthält auf 14 Thle. Feingold 10 Thle. fremde Metalle.

Die Legirungen des Goldes mit dem Kupfer haben eine hochgelbe bis rothe Farbe; die Legirungen mit Silber sind blassgelb, grünlichgelb bis weiss. Die Kupferlegirung wird daher die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weisse Karatirung genannt; die Legirung mit beiden Metallen, mit Kupfer und Silber, heisst gemischte Karatirung.

Die Legirung aus 1 Thl. Silber und 12 Thln. Gold (22 Karat 2 Grän) ist blassgelb, messingartig (englisches Gold); die Legirung aus 1 Thl. Silber und 3 Thln. Gold (18karätiges Gold) ist grünlich (grünes Gold); die Legirung aus 10 Silber und 14 Gold (14karätiges) ist weiss (weisses Gold).

Legirungen des Goldes mit Silber und Kupfer sind um so leichter schmelzbar, je weniger sie Gold enthalten: die goldärmeren können deshalb zum Löthen der goldreicheren benutzt werden. Sie sind sämmtlich auch härter als das Gold. Unter den Legirungen mit Kupfer besitzt diejenige, welche auf 7 Thle. Gold 1 Thl. Kupfer enthält, die grösste Härte.

In den verschiedenen Ländern wird theils nach dem Herkommen, theils nach gesetzlichen Bestimmungen zu den Goldarbeiten Gold von verschiedenem Gehalte verarbeitet. Die gewöhnlichen Goldarbeiten bestehen bei uns aus 14karätigem Gold (Kupferlegirung), die ordinären Waaren aus 6 bis 8karätigem Golde. In Frankreich verarbeitet man 18, 20 und 22karätiges Gold; in Oesterreich Gold von 7 Karat 10 Grän, 13 Karat 1 Grän und 18 Karat 5 Grän.

Um die Legirungen an der Oberfläche goldreicher zu machen und ihnen dadurch eine mehr gelbe Farbe zu ertheilen (um sie zu färben), behandelt man dieselben mit der sogenannten Farbe, einem Gemenge aus 2 Thln. Salpeter, 1 Thl. Kochsalz und 1 Thl. Alaun, dem, nach Lemercier, sehr zweckmässig Salzsäure zugesetzt wird. Man bringt Wasser in einem eisernen Gefässe zum Sieden, sättigt dasselbe mit Borax, legt die Gegenstände hinein, nimmt sie sogleich wieder heraus, glüht sie im frischen Kohlenfeuer aus, löscht sie noch roth in Wasser ab und kocht sie alsdann in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, am besten in einer Bleischale oder in einem irdenen glasirten Gefässe. Nach dieser Vorbereitung bringt man 1 Pfd. von dem erwähnten Salzgemenge, im fein zerriebenen Zustande, mit 5 Loth Flusswasser in einem irdenen hohen Topfe über Kohlenfeuer zum Schmelzen, setzt, sobald die Masse steigt, 4 Quentchen concentrirte Salzsäure hinzu, bringt hierauf die zu färbende Waare, an Platindraht aufgehängt, in dieselbe, bewegt sie drei Minuten lang darin, hebt sie heraus, begiesst sie über dem Farbetopfe sehr schnell, so dass die Farbe nicht eintrocknen kann, mit etwas heissem Wasser, spühlt sie dann ab und bringt sie von Neuem in die Farbe. Man wiederholt das Abspühlen und Eintauchen von Minute zu Minute, bis die gewünschte Färbung erzielt ist. Nach dem letzten Begiessen legt man die Waare in kaltes Wasser und trocknet sie dann in erwärmten Buchenholzsägespähnen ab. Das Salzgemisch aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Salzsäure wirkt vorzugsweise auflösend auf das Kupfer der Oberfläche, nimmt aber doch auch etwas Gold auf, welches man aus der oft gebrauchten Farbe mittelst Eisenvitriol ausfällt.

Auch zu den Goldmünzen wird das Gold mit Silber oder Kupfer legirt. Die holländischen Ducaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 6 bis 6,9 Grän; die österreichischen einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän. — Die preussischen Friedrichsd'or sind 21 Karat 8 Grän, die braunschweigischen Pistolen 21 Karat 6 Grän fein; es werden resp. 35 und $35^1/_6$ Stück aus der rauhen Mark geprägt. — Die französischen Goldmünzen zu 20 und 40 Francs enthalten $^9/_{10}$ Gold, sind also 259,2

Grän fein, kommen also mit den preussischen Friedrichsd'or fast ganz überein. — Die englischen Goldmünzen enthalten $^{11}/_{12}$ Gold und $^{1}/_{12}$ Silber, sind also 22karätig. Man prägt $46^{29}/_{40}$ Sovereigns aus dem Troy-Pfunde des legirten Goldes (nach Schubarth's Handbuch).

Das Probiren des Goldes. — Annähernd wird der Goldgehalt der Legirungen des Goldes mit Silber und Kupfer durch den Probirstein und die Probirnadeln ermittelt, wie der Silbergehalt in den Legirungen des Silbers mit Kupfer (S. 751). Es muss auch hier bemerkt werden, dass häufig die Oberfläche der zu prüfenden Legirungen durch Ansieden goldreicher gemacht ist, so namentlich bei den Bijouteriewaaren, dass also die ersten auf dem Probirsteine gemachten Striche nicht entscheiden. Man wendet ausserdem hierbei zur Erkennung der Grösse des Goldgehaltes ein Gemisch von Salpetersäure (1,34 specif. Gewicht) und 2 Procent Salzsäure an, betupft nämlich mittelst eines Glasstabes die Striche damit und sieht zu, wie sich diese verhalten und wie die Säure gefärbt wird.

Genau ermittelt man den Gehalt des kupferhaltigen Goldes durch die Cupellation, das Abtreiben, was im Allgemeinen ganz so ausgeführt wird, wie die Cupellation des Silbers (S. 751). Das Probirgewicht ist auch hier entweder das Grammgewicht, nämlich dann, wenn man den Feingehalt in Tausendteln angiebt, oder das Markgewicht, $^{1}/_{16}$ Loth Cölln. Die Mark wird in 24 Karat, das Karat in 12 Grän getheilt, so dass die Probirmark, wie bei dem Silber, 288 Grän hat.

Die Menge des zum Abtreiben anzuwenden Bleies muss für gleichen Feingehalt bei Gold grösser sein als bei Silber. Beträgt in der Kupfer-Goldlegirung der Kupfergehalt $^{1}/_{4}$, so wird schon das 16fache Gewicht an Blei auf die Capelle gesetzt; bei 5, 10, 20 Proc. Kupfergehalt nimmt man die 6, 8, 10fache Bleimenge.

Der unvermeidliche Verlust bei dem Abtreiben ist bei dem Golde geringer als bei dem Silber. Wenn die Goldlegirung silberhaltig war, so bleibt natürlich beim Abtreiben das Silber bei dem Golde zurück. Es ist nun bekannt (S. 773 und 798), dass aus einer Legirung von Gold und Silber, worin das Silber nicht das $2^{1}/_{2}$fache des Goldes beträgt, das Silber nicht vollständig durch Salpetersäure aufgelöst wird, wie es erforderlich ist, um die Menge des reinen Goldes zu erfahren; man muss daher bei dem Probiren der Legirungen von geringem Silbergehalte demselben beim Abtreiben so viel reines Silber zusetzen, dass mindestens das angegebene Verhältniss des Silbers zum Golde erreicht wird.

Da fast alles im Handel vorkommende Gold wenigstens geringe Mengen von Silber enthält, so muss überhaupt allen Goldproben die erforderliche Menge Silber zugesetzt werden. Bei der Anwendung von 1 Grm. oder 1 Mark Gold zum Abtreiben würde man daher zu grosse Massen auf die Capelle bekommen, welche schwieriger vollständig ab-

zutreiben wären; man nimmt daher nur $^1/_4$ Grm. oder $^1/_4$ Mark und fügt diesen die nöthige Silbermenge hinzu.

Je reicher die Probe an Gold ist, desto heisser muss sie abgetrieben werden, aber desto grösser ist auch der Silberverlust. Kommt es daher darauf an, das Silber in dem Golde genau zu bestimmen, so macht man eine Probe ohne Silberzusatz, treibt diese nicht heisser als durchaus nothwendig ist ab und erhält so das Gesammtgewicht des feinen Goldes und Silbers.

Einer zweiten Probe setzt man das erforderliche Silber zu. Das hier erhaltene Korn legt man auf einen kleinen Amboss, drückt die Ränder mit einer Zange, glüht es aus und plättet es, durch den Hammer oder besser zwischen Walzen, zu einem Bleche von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Quadratzoll Grösse aus.

Man rollt das Blech zu einem Röllchen, bringt dies in ein Kölbchen von der in Fig. 88 gezeichneten Form, in welches man etwa 10 Grm. chlorfreie Salpetersäure von 24° B. (1,2 specif. Gew.) gegeben hat und erhitzt, bis sich nicht mehr salpetrige Dämpfe entwickeln.

Fig. 88.



Man giesst dann die Silberlösung ab, kocht das zurückbleibende Gold, welches die Gestalt des Röllchens behalten hat, 10 Minuten lang mit Salpetersäure von 36° B. (1,33 specif. Gew.), giesst wieder ab und wiederholt das Auskochen mit dieser Säure nochmals. Um das Stossen beim Kochen zu verhüten, wirft man wohl einen Kohlensplitter in das Kölbchen.

Nunmehr spühlt man das Gold im Kölbchen wiederholt mit heissem reinen Wasser ab, füllt schliesslich das Kölbchen mit Wasser, stülpt über die Mündung einen kleinen Tiegel aus verglühtem, also porösem Porzellan (Fig. 89) und kehrt das Kölbchen rasch um. Das Gold fällt in den Tiegel, man hebt das Kölbchen so hoch, dass sich der Tiegel ganz mit Wasser füllt und zieht es dann rasch weg. Nach dem Abgiessen des über dem Golde stehenden Wassers zieht sich der Rest des Wassers leicht in den Tiegel und verdampft, ohne dass ein Spritzen stattfindet, durch die porösen Wände, wenn man nun den Tiegel in die Muffel bringt und bis zum Hellrothglühen erhitzt. Das im Tiegel bleibende reine Goldröllchen wird dann gewogen.

Fig. 89.



Das starke Erhitzen des Goldes ist unumgänglich nothwendig, damit es sich zusammenziehe und seine grosse Porosität verliere, weil es sonst während des Wägens merkliche Mengen von Gasen condensirt.

Verfährt man genau, wie angegeben, so kann man sich leicht durch eine Probe mit völlig reinem Golde überzeugen, dass das zurückgebliebene Goldröllchen genau so viel wiegt als die zur Probe verwandte Goldmenge. Das Goldröllchen ist zwar nicht absolut silberfrei, aber die Gewichtsvermehrung durch das Silber wird durch den Capellenraub, welcher bei dem Abtreiben des Goldes eben so gut wie bei dem Abtreiben des

Silbers, wenn auch in beschränkterem Maasse, stattfindet, so vollkommen ausgeglichen, dass die Probe nie einen Fehler von $^2/_{10}$ Milligrm. ergiebt.

Ist der Goldgehalt einer Probe aber gering, wurde z. B. goldhaltiges Silber von höchstens $^1/_8$ Goldgehalt abgetrieben, wobei natürlich kein Zusatz von Silber stattfand, so hat man nicht nöthig, dass mit dem Abtreiben erhaltene Korn auszuplätten, es kann dann ohne Weiteres, wie angegeben, mit Salpetersäure behandelt werden. Das ungelöste Gold bildet in diesem Falle nicht eine zusammenhängende Masse. Bei sehr geringem Goldgehalte bleibt das Gold bisweilen so fein zertheilt, dass die Silberlösung sich schwer davon abgiessen lässt, ja es schwimmen dann wohl sogar kleine Flittern Gold auf der Oberfläche der Lösung. Man vermeidet dies, wenn man zuerst statt der verdünnteren Salpetersäure eine Salpetersäure anwendet, die schon Silber aufgelöst enthält. Das Gold flockt dann besser, d. h. es bleiben die Theilchen besser zusammenhängend und sie werden beim nachherigen Uebergiessen mit stärkerer Säure dichter. (Nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Prof. Varrentrapp.)

Das Vergolden. — Verschiedene Metalle, namentlich Silber Bronze, Messing, auch Stahl und Eisen werden vergoldet. Man kann unterscheiden: die Feuervergoldung, die kalte Vergoldung (Vergoldung durch Anreiben), und die galvanische Vergoldung, von welcher eine besondere Art die Vergoldung durch Contact genannt wird. Die Vergoldung durch Eintauchen (Goldsud) gleicht der Versilberung auf nassem Wege (siehe Versilbern Seite 762 u. ff.).

Die Vergoldung im Feuer (Feuervergoldung) erleidet Anwendung bei Gegenständen von Bronze und von Silber, und wird, wie die entsprechende Versilberung, mittelst Goldamalgam bewerkstelligt, das heisst, es wird das Goldamalgam aufgetragen, der Gegenstand bis zum Abdampfen des Quecksilbers erhitzt, wo er dann mit einer matten Goldlage bedeckt erscheint, welcher man, wenn es sein soll, durch den Polirstahl Glanz ertheilt.

Zur Darstellung des Goldamalgams erhitzt man Gold in einem Tiegel zum Rothglühen, setzt zu demselben 6 bis 8 Thle. Quecksilber, rührt das Amalgam um und giesst es in kaltes Wasser, damit sich nicht Krystalle bilden. Durch Kneten und Ausdrücken entfernt man aus diesem Amalgam das überschüssige (goldhaltige) Quecksilber, wonach ein festes Amalgam aus ohngefähr 2 Thln. Gold und 1 Thl. Quecksilber zurückbleibt.

Die zu vergoldende Bronze (z. B. Knöpfe), welcher man schon durch das Verhältniss der Bestandtheile eine goldähnliche Farbe giebt (Seite 250), wird ausgeglüht, nach dem Abkühlen mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das Oxyd aufzulösen, dann mit der Kratzbürste abgebürstet, in Salpetersäure von 36° B. eingetaucht und mit einem Pinsel abgerieben. Auf die so gereinigte Bronze trägt man nun

das Goldamalgam auf, indem man zuerst die messingene Kratzbürste in eine verdünnte Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure taucht, dann auf das Goldamalgam drückt, damit etwas von diesem daran haften bleibt. Nach dem Auftragen des Amalgams spühlt man mit Wasser ab, um das entstandene salpetersaure Kupferoxyd zu entfernen, trocknet und glüht auf den glühenden Kohlen eines kleinen Ofens, mit der Vorsicht, dass die entweichenden, der Gesundheit so nachtheiligen Quecksilberdämpfe in den Schornstein ziehen, überhaupt nicht den Arbeiter treffen. Das Auftragen von Amalgam wird zu stärkeren Vergoldungen noch ein oder zwei Mal wiederholt. Die vergoldete Fläche reibt man mit Essig ab und polirt sie, wenn sie Glanz erhalten soll. Ein mattes Ansehen erhält dieselbe, wenn man sie mit einem geschmolzenen Gemenge aus 8 Thln. Salpeter, 5 Thln. Alaun und 7 Thln. Kochsalz bestreicht, dies darauf bis zum Schmelzen erhitzt und dann durch heisses Wasser entfernt.

Um den vergoldeten Gegenständen die röthliche Farbe der rothen Karatirung zu geben, werden dieselben mittelst Glühwachs gefärbt. Man taucht die Bronze, nach dem Abdampfen des Quecksilbers, noch warm in das flüssige Glühwachs, ein Gemenge aus gelbem Wachs, Grünspahn, rothem Oker oder Bolus und Alaun (z. B. 16 Wachs, $1^1/_2$ Bolus, 1 Grünspahn, 1 Alaun) und lässt dies über einem lebhaften Kohlenfeuer abbrennen, so dass die Flamme alle Stellen beim Wenden berühren kann. Hierauf wird sie noch heiss in Wasser getaucht und mit Essig abgebürstet. Man erkennt, dass bei dem Behandeln mit Glühwachs ein kleiner Antheil Kupfer aus dem Grünspahn sich mit dem Golde legirt und es dadurch färbt.

Um die gelbe Goldfarbe zu erhöhen, gebraucht man ein Gemenge aus 6 Thln. Salpeter, 2 Thln. Eisenvitriol, 1 Thl. Zinkvitriol und 1 Thl. Alaun; soll die Farbe ins Röthliche spielen, so setzt man etwas Kupfervitriol zu. Man trägt das Salzgemisch mit Wasser angerührt auf, erhitzt bis zum Schwarzwerden desselben und löscht das Stück in Wasser ab.

Wendet man zum Goldamalgam silberhaltiges Gold an, so erhält man eine mehr oder weniger grünliche Vergoldung, deren Farbe durch ein Gemisch aus 14 Thln. Salmiak, 17 Thln. Salpeter und 9 Thln. Grünspahn erhöht werden kann.

Wie Bronze können auch Kupfer und Silber im Feuer vergoldet werden, wenn aber das Silber reicher ist als 12löthig, so bedarf man zum Anquicken nicht der Quecksilberlösung, da sich auf demselben das Amalgam von selbst leicht ausbreitet (nach Schubarth's Handbuch).

Die Feuervergoldung (resp. auch Versilberung) von Stahl, Schmiedeeisen und Gusseisen erfordert ein besonderes Verfahren in Rücksicht auf das Anquicken mit Quecksilber, da dies bekanntlich nicht direct geschehen kann. Nach Böttger gelingt sie ohne Anwendung von Kalium oder Natrium auf folgende Weise. Man bringt in ein Porzellangefäss 12 Thle. Quecksilber, 1 Thl. Zink, 2 Thle. Eisenvitriol, 12 Thle. Was-

ser und $1^1/_2$ Thle. Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht, legt die anzuquickenden Gegenstände in diese Mischung und erhitzt bis zum Sieden. Binnen kurzer Zeit ist die Oberfläche der Gegenstände mit einer glänzenden Quecksilberschicht bedeckt, auf welche nun das Goldamalgam (resp. auch Silberamalgam) aufgetragen werden kann. Das stark positive Zinkamalgam erhöht die elektromotorische Spannung zwischen Eisen und Quecksilber in dem Maasse, dass eine Verbindung beider eintritt.

Die kalte Vergoldung, welche man vorzüglich auf Silber, auch auf Messing, anwendet, wird auf folgende Weise erhalten. Man löst Ducatengold in Königswasser, benetzt mit der Auflösung Leinwandläppchen, trocknet dieselben und verbrennt sie vorsichtig zu Zunder. Man erhält so ein Gemisch von höchst fein zertheiltem Gold und Kohle. In dasselbe taucht man einen, mit Essig oder mit Salzwasser benetzten Kork und reibt damit die völlig reine und polirte Fläche des zu vergoldenden Gegenstandes. Diese Vergoldung, welche allerdings nicht so dauerhaft ist, als die Feuervergoldung, besitzt nach dem Poliren eine sehr angenehme Farbe, sie hat einen Schein ins Röthliche, den man beliebig durch einen Zusatz von Kupfer zu der Goldauflösung vermehren kann. Die Feuervergoldung des Silbers sieht mehr blassgelb aus, und nicht selten trägt man deshalb auf diese noch die kalte Vergoldung auf. Eisen und Stahl müssen, ehe sie auf angegebene Weise vergoldet werden können, einen Ueberzug von Kupfer erhalten, entweder auf galvanischem Wege oder durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol. — Wie diese Metalle mit Hülfe der Auflösung des Goldchlorids in Aether vergoldet werden, ist Seite 784 beschrieben worden. — Eine zur kalten Vergoldung sehr geeignete Masse erhält man auch durch Auflösen von Goldchlorid in Cyankaliumlösung und Verdicken der Lösung mit Schlämmkreide. Man reibt den Brei mittelst eines Pinsels oder mittelst eines Stückchens weichen Leders auf. Kupfer und Messing kann man vor dem Vergolden verzinken durch Sieden mit granulirtem Zink und Salmiaklösung oder Chlorzinklösung (siehe Seite 807).

Zur galvanischen Vergoldung dienen dieselben Apparate, welche bei der galvanischen Versilberung in Anwendung kommen und das Verfahren ist im Allgemeinen völlig dasselbe (Seite 763). Vorschriften zur elektrolytischen Flüssigkeit, zur Vergoldungsflüssigkeit, sind im Ueberfluss gegeben. Die Flüssigkeit besteht auch hier mitunter aus einer Lösung, welche Kaliumgoldcyanür enthält, nämlich aus einer Lösung von Goldcyanür, Goldoxyd, Knallgold oder Goldchlorid in Cyankaliumlösung, aber man wendet mit ausgezeichnetem Erfolge auch Blutlaugensalzlösung als Lösungsmittel des Goldsalzes an. Da Goldchlorid unmittelbar oder mittelbar zur Bereitung der Vergoldungsflüssigkeit benutzt wird, so mag zuvörderst die Darstellung desselben nochmals kurz angegeben werden. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Gold (Ducaten) in Königswasser und Verdampfen der filtrirten Lösung im Wasserbade

bis sie beim Erkalten eine dunkelrothe Masse bildet. Ein Ducaten (1 Quentchen) liefert ungefähr $1^1/_2$ Quentchen Chlorid.

Elsner lösst 1 Loth Cyankalium in 2 Pfunden kalten Regenwassers und giesst in diese Lösung die Lösung des Goldchlorids aus einem Ducaten. Sollte sich hierbei der beim Eingiessen entstehende braune Niederschlag von Cyangold nicht völlig durch Umrühren lösen, so fügt man noch so viel Cyankalium zu, als zur Lösung erforderlich ist, und bis die Flüssigkeit fast klar und gelb geworden ist. Dann kocht man auf, lässt erkalten und filtrirt. Diese Flüssigkeit giebt eine hell goldgelbe Vergoldung.

Der Herzog M. v. Leuchtenberg lässt die Auflösung von 1 Thl. Gold in Königswasser zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit einer Auflösung von 1 Thl. Aetzkali übergiessen, die Mischung mit einer Auflösung von $2^1/_2$ Thln. Cyankalium und 1 Thl. Aetzkali versetzen, gelinde erwärmen und filtriren. Die schönste Vergoldung wird erhalten, wenn die Lösung im Liter 2,5 bis 10 Grm. Gold enthält. Eine röthlich ausfallende Vergoldung lässt sich durch Alles beseitigen, was den Strom schwächt, wie durch Verminderung der Elemente, Verminderung der Oberfläche der Anode oder Vergrösserung der Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes. Man beginnt die Vergoldung mit theilweis erschöpfter Lösung (1 Grm. Gold im Liter) und vollendet sie mit nicht erschöpfter. Die Stärke des Stroms muss so regulirt sein, dass an dem zu vergoldenden Gegenstande keine Gasentwickelung stattfindet, dass aber wohl an der Anode eine solche bemerkbar ist.

Brauns löst Gold in Königswasser, verdünnt die Lösung, zur Abscheidung des Chlorsilbers, dampft das Filtrat, nachdem man auf 8 Thle. des Goldes 10 Thle. Kochsalz zugesetzt hat, zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, versetzt die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss, wäscht den Niederschlag von Knallgold aus und löst ihn in einer hinreichenden Menge Cyankaliumlösung. Die Lösung enthält Kaliumgoldcyanür (Seite 789). Man setzt zu derselben einen Ueberschuss von Cyankalium, verdünnt sie mit so viel Wasser, dass auf jedes Loth Gold 2 Pfund Wasser kommen und kocht, so lange noch Ammoniak entweicht, um das cyansaure Kali zu zersetzen. Hierauf giebt man noch so viel Wasser zu, dass auf jedes Loth Gold im Ganzen 4 Pfund Wasser kommen. Wird diese Lösung warm angewandt, so erhält man die Vergoldung schön matt. — Auch nach Böttger giebt eine siedend heisse Lösung von Knallgold in Cyankalium, welche mit Aetzkalilauge in geringer Menge versetzt ist, eine schön matte Vergoldung, besonders wenn ihr die matte Versilberung voranging (Seite 766). — Lösungen von Goldoxyd in Cyankaliumlösung sind ebenfalls treffliche Vergoldungsflüssigkeiten.

Elsner giebt im Allgemeinen der mit Blutlaugensalz bereiteten Vergoldungsflüssigkeit den Vorzug, indem dieselbe eine sehr feurige Vergoldung liefert. Es ist zu bemerken, dass bei Anwendung dieser

Vergoldungsflüssigkeit die Anode von Gold so gut wie nichts am Gewichte verliert, dass sich also die Vergoldungsflüssigkeit nicht constant erhält, wie es bei der Anwendung von Cyankalium geschieht, wenn die Anode von Gold ist. Indess lässt sich die erschöpfte Lösung leicht durch Zusatz von Goldchlorid oder Goldoxyd verstärken.

Zur Darstellung dieser Vergoldungsflüssigkeit löst man 8 Loth gelbes Blutlaugensalz und 1 Loth krystallisirtes kohlensaures Natron in $2^1/_2$ Pfund Regenwasser, bringt die Lösung in einer Porzellanschale zum Kochen und setzt zu derselben die Lösung des Goldchlorids aus einem Ducaten. Es entsteht ein brauner Niederschlag, welcher sich gleichsam geronnen aus der klaren goldgelben Flüssigkeit ausscheidet. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so nimmt man die Schale vom Feuer. lässt die Flüssigkeit erkalten und filtrirt sie. Die filtrirte Flüssigkeit ist die Vergoldungsflüssigkeit; man thut wohl grössere Mengen derselben vorräthig zu machen, da sie sich mit dem Alter verbessert. Ist die Flüssigkeit durch langen Gebrauch erschöpft, so kann man derselben aufs Neue die Lösung von einem Ducaten und 1 Loth kohlensaurem Natron zusetzen, sie aufkochen und filtriren.

Wenn die galvanische Vergoldung stark werden soll, so ist es erforderlich: die Gegenstände öfter aus der Vergoldungsflüssigkeit zu nehmen und mit Weinstein abzureiben. Sollten sie sich mit einem braunen Ueberzuge von Goldcyanür bedecken, so beseitigt man denselben am besten, indem man sie in Cyankaliumlösung erwärmt.

Sind die Gegenstände polirt, so erscheinen sie auch nach der Vergoldung glänzend; während matt gearbeitete Gegenstände matt vergoldet werden. Matt gesottene silberne Gegenstände vergolden sich besonders schön matt, wenn der zu starke weisse Sud vorher mit der Kratzbürste abgebürstet worden ist. Eben so werden schön mattgelb gebrannte Gegenstände aus Messing und Bronze schön matt vergoldet. Auch auf polirten Gegenständen wird die Vergoldung matt, wenn der galvanische Strom ein schwacher ist und bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange andauert oder wenn man die Temperatur erhöht. Die gelbe Blutlaugensalz-Goldlösung giebt z. B. bei 60° R. nach ohngefähr 10 Minuten ein schönes Matt. Auch hierbei putzt man die Gegenstände mit Weinstein, wenn die Vergoldung fleckig erscheinen sollte, dann bringt man sie wieder in die Flüssigkeit. Um die Vergoldung recht gleichförmig zu machen, umführt man zweckmässig den Gegenstand in der Vergoldungsflüssigkeit mit der Goldanode, ohne ihn aber zu berühren. Nach erfolgter Vergoldung spühlt man ihm ab, taucht ihn in kochendes Regenwasser und lässt ihn trocknen.

Selbst Gusseisen, Stahl und Zinn vergolden sich ohne vorhergegangene Verkupferung, aber Gusseisen wird schöner vergoldet, wenn es vorher versilbert war, und eben so wird die Vergoldung auf Stahl und Zinn haltbarer, wenn man diese Metalle vorher verkupfert. Bei Stahl-

federn und Stahlbrillen muss der blaue Ueberzug von Oxyd durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt werden.

Wird der Vergoldungsflüssigkeit Verkupferungsflüssigkeit zugesetzt, oder zur Darstellung derselben kupferhaltiges Gold angewandt, so erhält man rothe Vergoldung; durch Zusatz von Versilberungsflüssigkeit oder Silber wird grünliche Vergoldung erhalten.

Auch zur galvanischen Vergoldung sind andere als Cyangold enthaltende Flüssigkeiten in Vorschlag gebracht worden, z. B. Lösungen von Knallgold in unterschwefligsaurem Natron; eine Lösung von Goldchlorid, vermischt mit phosphorsaurem und schwefligsaurem Natron (6 Grm. Goldchlorid in 5 Liter Wasser, 375 Grm. phosphorsaures Natron, 25 Grm. schwefligsaures Natron), selbst eine Lösung von Natriumgoldchlorid.

Für das Entgolden der vergoldeten Gegenstände gilt das, was über das Entsilbern versilberter Gegenstände gesagt worden ist (Seite 768). Eben so lässt sich die Wiedergewinnung des Goldes aus den ausgenutzten Vergoldungsflüssigkeiten auf gleiche Weise bewerkstelligen, wie die Wiedergewinnung des Silbers aus den Versilberungsflüssigkeiten (Seite 768). Böttger empfiehlt, die Rückstände vom Verdampfen ausgenutzter cyankaliumhaltiger Vergoldungsflüssigkeiten mit dem gleichen Volumen Bleiglätte zu mengen und das Gemenge im hessischen Tiegel zu schmelzen. Es resultirt unter der Schlacke ein goldhaltiger Bleiregulus, aus welchem man durch Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. das Blei auflöst, wo dann das Gold als braunes Pulver zurückbleibt, das man mit etwas Salpeter umschmilzt. — Enthält die Goldflüssigkeit Blutlaugensalz, so muss man, nach Elsner, auf folgende Weise operiren. Man mengt den Rückstand vom Verdampfen derselben mit dem gleichen Gewicht Salpeter und trägt das Gemenge nach und nach in einen hessischen Tiegel ein. Es resultirt eine rothe Masse, welche man, nach dem Erkalten, pulvert und mit Wasser auslaugt. Der rothe Rückstand wird mit Königswasser digerirt und aus der eisenchloridhaltigen Goldlösung, nachdem daraus durch Eindampfen die Salpetersäure verjagt worden, das Gold durch Eisenvitriol gefällt.

Die Vergoldung durch Eintauchen beruht einfach auf der Fällung des Goldes aus einer passenden Lösung durch ein anderes, leichter oxydirbares Metall, welches an die Stelle jenes tritt. Die Wirkung lässt sich durch Contact mit positiveren Metallen, namentlich Zink und Blei, also durch die Bildung einer einfachen Kette sehr erhöhen. Gegenstände von Kupfer, Messing, Bronce lassen sich, gut gereinigt, durch Eintauchen in eine kochende Cyankaliumgoldlösung ohne Weiteres vergolden; Gegenstände von Silber, wenn man sie, mit einem Kupferdraht oder Zinkdraht umwickelt, in dieselbe eintaucht. Sollen z. B. silberne Pokale nur inwendig vergoldet werden, so legt man Spiralen von Zink- oder Kupferdraht in dieselben und giesst die kochendheisse Cyankaliumgoldlösung ein. Eine Auflösung von metallischem Gold (in Pulverform

oder dünn ausgewalzt angewandt) in Cyankaliumlösung, oder eine mit Goldchlorid versetzte Lösung von Cyankalium vergoldet Silber, Messing, Kupfer bei Contact mit Zink.

Elsner benutzt zur Contact-Vergoldung seine mit Blutlaugensalz bereitete Vergoldungsflüssigkeit. Dieselbe wird zum Kochen erhitzt, der zu vergoldende Gegenstand eingelegt und mit einem blank gefeilten Zinkstäbchen berührt. Nach ein paar Minuten ist die Vergoldung erfolgt. Das Zinkstäbchen überzieht sich bald mit weissem Cyanzink, es muss deshalb häufig blank gemacht werden. Ist die Goldflüssigkeit erschöpft, so setzt man ihr wieder etwas Goldlösung hinzu. Bringt man Silber oder Neusilber bei dieser Vergoldung zugleich mit einem Kupferdraht in Verbindung, so wird die Vergoldung röthlich. Man kann auch für diesen Zweck der Goldflüssigkeit etwas Kupfersalzlösung zusetzen.

v. Frankenstein wendet eine Lösung von 1 Thl. Goldchlorid, 5 Thln. Blutlaugensalz, 5 Thln. Kochsalz in 50 Thln. Wasser an, welche einige Zeit gekocht und filtrirt ist. Statt des Blutlaugensalzes kann man auch kohlensaures Kali nehmen. — Oder: man giesst eine Lösung des Goldchlorids von einem Ducaten in eine Lösung von $1^1/_2$ Loth Cyankalium, $1^1/_2$ Loth Kochsalz, 1 Loth krystallisirter Soda in 2 Pfunden Wasser.

Die Elkington'sche Vergoldungsflüssigkeit, welche das Gold als Goldoxyd-Kali enthält, stellt man sich auf folgende Weise dar. Man löst feines Gold in der hinreichenden Menge Königswasser, verdampft die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne, löst das trockne Goldsalz in 130 Thln. destillirtem Wasser und fügt der Lösung 7 Thle. zweifach kohlensaures Kali hinzu, wobei sie eine grünliche Färbung annimmt und eine geringe Trübung erleidet. Barral fand, dass, wenn ein blanker Gegenstand von Silber mittelst eines Kupferdrahts mit einem Stückchen Kupfer verbunden wird, welches bloss geglüht und dann heiss in verdünnter Schwefelsäure abgelöscht worden ist, das Silber schön und beliebig stark in dieser Flüssigkeit vergoldet wird. Mit Zink in Contact erfolgt die Vergoldung noch schneller, am stärksten aber war die Wirkung bei Blei. Stets bedeckt sich hierbei das positive Metall mit einem starken pulverigen Goldniederschlage. Bei einer Verbindung von Kupfer und Zink wird das Kupfer unbegränzt vergoldet, bei einer ähnlichen von Eisen und Blei wird das erstere schön und stark vergoldet. Wird blankes Kupfer mit nicht blankem combinirt, so findet unbegränzte Vergoldung der blanken, pulverförmige Ablagerung auf dem nicht blanken Statt.

Regnault giebt zur Vergoldung von Bijouteriewaaren durch Eintauchen die folgende specielle Vorschrift. Man löst 100 Grm. Gold in Königswasser aus 250 Grm. Salpetersäure von 36° B., 250 Grm. concentrirter Salzsäure und 250 Grammen Wasser. Auf der anderen Seite erhitzt man 20 Liter Wasser in einem eisernen Kessel, dessen Inneres vergoldet ist, weil er schon zu gleichen Operationen gedient hat.

und löst darin 3 Kilogrm. zweifach kohlensaures Kali auf. Wenn das Gold in dem Königswasser vollständig gelöst ist, giesst man die Lösung in ein Porzellangefäss und mischt nach und nach 3 Kilogrm. zweifach kohlensaures Kali hinein. Es findet lebhaftes Aufbrausen Statt. Wenn dies beendet ist, giesst man den Inhalt des Porzellangefässes in den eisernen Kessel und lässt die Flüssigkeit zwei Stunden lang kochen, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers durch heisses Wasser. Das Goldbad ist dann fertig.

Wenn die Bijouteriewaaren gereinigt und gebeizt sind, wie für die Feuervergoldung (man macht sie glühend und taucht sie in verdünnte Schwefelsäure, um das Oxyd zu lösen), so taucht man sie einen Augenblick in Salpetersäure, um die vollständigste Reinigung zu erreichen. Dann bindet man mehrere derselben mit Messingdraht zusammen und hängt eine gewisse Zahl solcher Packete an einen Glasstab.

Rechts vom Goldbade befinden sich:

1) Eine Terrine mit der Flüssigkeit zum raviviren, bestehend aus einem Gemische von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure.

2) Zwei Terrinen mit Wasser.

3) Eine Terrine mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

4) Eine Terrine mit Wasser.

Links vom Goldbade befinden sich:

Zwei oder drei Terrinen mit Wasser.

Der Arbeiter taucht zuerst die Packete in die Flüssigkeit zum raviviren, dann, nach und nach in die zwei Terrinen mit Wasser, dann in die Quecksilberlösung, dann in die folgende Terrine mit Wasser und endlich in das Goldbad. Wenn die Gegenstände in diesem ungefähr eine halbe Minute geblieben sind, so haben sie alles Gold aufgenommen, was sie aufnehmen können; man zieht sie heraus, wäscht sie in den zur Linken stehenden Terrinen und trocknet sie in heissen Sägespähnen.

Die vergoldeten Gegenstände werden nun gefärbt. Man wendet dazu ein Gemenge aus 6 Thln. Salpeter, 2 Thln. Eisenvitriol und 1 Thl. Zinkvitriol an, aufgelöst in einer kleinen Menge kochenden Wassers. Man taucht die vergoldeten Gegenstände in dies Bad, trocknet sie am hellen Feuer, bis der salzige Ueberzug braun geworden ist und wäscht sie dann gut in Wasser ab.

Grosse Gegenstände lassen sich auf gleiche Weise vergolden, aber man muss sie vor dem Eintauchen in das Goldbad durch Eintauchen in siedendes Wasser erhitzen, damit sie das Bad nicht zu sehr abkühlen.

Wenn man die Gegenstände in Contact mit Zink- oder Kupferdraht setzt, lässt sich die Vergoldung stärker erhalten.

Um vergoldete Zeichnungen auf Stahl und Eisen (Säbelklingen, Messer u. s. w. hervorzubringen, überzieht man die gereinigten, geschliffenen und polirten Gegenstände mit Schellackfirniss, entfernt von den Stellen, welche vergoldet werden sollen, den Ueberzug, beizt dieselben mit verdünnter Schwefelsäure an, trocknet die Gegenstände und taucht

sie in eine sehr verdünnte Kupfervitriollösung, bis die fraglichen Stellen verkupfert sind. Dann taucht man die verkupferten Stellen in eine Lösung von 1 Thl. Goldchlorid in 130 Thln. Wasser, welche mit 3,7 Thln. kohlensaurem Natron versetzt wird. Die so erhaltene Vergoldung lässt sich poliren (Schöppler). — Mit verdünnter Salzsäure gereinigte Stahlfedern können durch blosses Einlegen in eine mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachte Goldlösung schön und dauerhaft vergoldet werden (Elsner).

Die Literatur über die galvanische Vergoldung ist im Allgemeinen die über die galvanische Versilberung (siehe Seite 769). Goldplattirung wird im Wesentlichen wie Silberplattirung erhalten.

5. Metalle des gediegenen Platins.

Platin.

Zeichen: Pt. Aequivalent: 98,56 oder 1232. (Andrews fand es im Mittel 98,94, also 99; Pharm. Centralblatt 1853. Seite 16.)

Das Platin wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Amerika's gefunden, von Wood nach Europa gebracht, zunächst von Watson, dann von Scheffer, Director der Münze zu Stockholm, als ein eigenthümliches Metall erkannt. Sein Name ist von dem spanischen Worte *Plata*, Silber, abgeleitet, und wurde ihm wegen seiner weissen Farbe gegeben. Mit Untersuchungen über dasselbe haben sich viele der ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt, so namentlich Berzelius, Tennant, Wollaston, Döbereiner, Osann u. A. Das Platin findet sich nur gediegen, und zwar im aufgeschwemmten Lande, in rundlichen abgeplatteten oder eckigen Körnern, welche neben Platin noch andere Metalle enthalten (s. unten), begleitet von Titaneisen, Magneteisen, Chromeisen, Eisenkies, Kupferkies, Zircon, Spinell, Demant, Quarz, gediegen Gold, Osmium-Iridium; es ist also, wie häufig das Gold, nach der Zerstörung der Gebirgsmassen, in denen es enthalten war, von den Fluthen fortgerissen und aus denselben abgelagert worden. Brasilien, Columbia, Mexico, St. Domingo und besonders der östliche Abhang des Urals liefern das Platin. An letzterem Orte ist es erst im Jahre 1822 gefunden worden. Boussingault fand in Amerika die primäre Lagerstätte des Platins, und am Ural ist es wahrscheinlich ein Serpentin, in welchem das Platin vorkommt. Das Platin ist sehr verbreitet, es begleitet häufig das gediegene Gold in dem Goldsande, und findet sich, nach Pettenkofer, in allem im Handel kommenden Silber, aber nur die oben angeführten Fundorte sind für die Gewinnung desselben von Wichtigkeit.

Man gewinnt das Platin wie das Gold, durch Waschen, aus dem platinhaltigen Sande, welcher am Ural $^1/_{4000}$ bis $^3/_{1000}$ davon enthält.

Der Ural giebt jährlich ungefähr 36 Centner und davon kommen auf Nischne-Tagilsk gegen 24 Centner, während die höchste Ausbeute in Amerika nie mehr als 8 Centner betragen haben soll. Die Körner des gediegenen Platins sind meist nur klein, indess hat man, als höchst seltene Ausnahmen, bei Nischne-Tagilsk ein Stück gediegen Platin von 10 Pfund und ein anderes von 20 Pfund gefunden.

Die unter den Namen: gediegen Platin, Platinerz, rohes Platin, in den Handel kommenden Körner sind ein Gemenge von dem eigentlichen gediegenen Platin und von Osmium-Iridium (Iridosmium). Das erstere enthält Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Eisen, Kupfer, auch Osmium und eine nicht bestimmbare Menge von Ruthenium. Das letztere enthält, neben Osmium und Iridium, Platin, Rhodium und das erst vor einigen Jahren von Clauss darin entdeckte Ruthenium, so wie Spuren von Eisen, Kupfer und Palladium.

Um eine Ansicht von der Zusammensetzung des gediegenen Platins zu geben, mögen die folgenden Analysen hier einen Platz finden.

Gediegen Platin.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Platin	73,58	78,94	86,56	84,30	86,16	84,34
Iridium	2,35	4,97	—	1,46	1,09	2,58
Rhodium	1,15	0,86	1,15	3,46	2,16	3,13
Palladium	0,30	0,28	1,10	1,06	0,35	1,66
Eisen	12,98	11,04	8,32	5,31	8,03	7,52
Kupfer	5,20	0,70	0,45	0,74	0,40	—
Osmium-Iridium	2,36	1,96	1,40	—	1,91	1,87
Osmium	—	—	—	1,03	0,97	0,19

I. Magnetische Körner von Nischne-Tagilsk, II. Nicht magnetische von demselben Fundorte; beide nach Berzelius; III. von Goroblagodat (Kuschwa) nach Berzelius; IV. von Barbacoas nach Berzelius; V. von Choco nach Svanberg; von Pinto in Südamerika, nach Svanberg.

Die Abscheidung des Platins für den Handel (früher auch zum Ausprägen von Münzen), aus dem rohen Platin wird in der Münze zu Petersburg, nach Sobolewsky, auf folgendem Wege bewerkstelligt. Man digerirt das rohe Platin — nachdem die etwa noch beigemengten Goldflittern durch Behandeln mit schwachem Königswasser ausgezogen worden sind — in Schalen von Porzellan, welche unter einem gut ziehenden Rauchfange stehen, mit 10 bis 15 Thln. eines Gemisches aus 3 Thln. Salzsäure von 25° B. und 1 Thl. Salpetersäure von 40° B. Die von dem Rückstande, welcher vorzüglich aus Körnern von Osmium-Iridium besteht, abgegossene und geklärte Auflösung wird mit Salmiak vermischt, der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), in welchem stets etwas Ammonium-Iridiumchlorid enthalten ist, wird ausgewaschen, gepresst, getrocknet und bei mässiger Hitze ge-

glüht, wonach das Platin als eine aschgraue schwammige Masse (Platinschwamm) zurückbleibt, welche, wie unten angegeben, dann weiter verarbeitet wird. Die von dem Platinsalmiak abgegangene Flüssigkeit enthält noch Platin, ferner Palladium, — welches man indess auch vorher aus der Auflösung, nach Neutralisation derselben mit kohlensaurem Natron, durch Quecksilbercyanid ausfällen kann —, Iridium etc. Man schlägt aus derselben sämmtliche aufgelöste Metalle durch Eisen oder Zink nieder, löst den Niederschlag in Königswasser, setzt etwas Salzsäure hinzu und fällt wieder mit Salmiak. Die ersten Abwaschwasser des Platinsalmiaks lassen, nach dem Eindampfen auf $^1/_{12}$, Iridiumplatinsalmiak fallen, welchen man auf Iridium und Platin verarbeiten kann. —

Wenn man die Lösung des Platinerzes in Königswasser nicht sogleich mit Salmiak fällt, sondern erst zur Trockne verdampft und den Rückstand einige Zeit lang im Sandbade, bei 140 bis 150° C. erhitzt, so entsteht aus dem vorhandenen Iridiumchlorid Iridiumsesquichlorür, welches nicht durch Salmiak gefällt wird. Löst man dann den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser, so resultirt auf Zusatz von Salmiak ein fast iridiumfreier Platinsalmiak (Clauss).

Nach Fr. Döbereiner übergiesst man das rohe Platin in einer Retorte mit Salpetersäure, erwärmt gelinde und setzt Salzsäure in kleinen Antheilen hinzu, so oft man ein Stossen bemerkt. Die erhaltene Auflösung wird, nach dem Eindampfen und Verdünnen mit Wasser, an einem dunkelen Orte mit dünner Kalkmilch versetzt, bis sie nach längerem Stehen und öfterem Umrühren alkalisch reagirt. Man filtrirt den entstandenen Niederschlag, in welchem ein Theil des Palladiums, ferner Rhodium, Iridium, Kupfer, Eisen, aber auch Platin enthalten ist (Clauss, Journ. für prakt. Chem. 32, S. 484), im Dunkeln ab, fällt das Filtrat, nachdem es durch Salzsäure angesäuert worden, mit Salmiak, wäscht den Platinsalmiak gehörig aus und glüht ihn.

Die Kostspieligkeit der Behandlung des rohen Platins beruht vorzüglich darauf, dass dasselbe äusserst schwierig von dem Königswasser angegriffen wird, dass man das acht- bis zehnfache Gewicht davon nöthig hat. Hess hat deshalb wiederum, wie schon früher Descotils (Gmelin's Handbuch), empfohlen, das rohe Platin mit Zink zusammenzuschmelzen und aus der Legirung das Zink durch Schwefelsäure auszuziehen, wo dann das Platin in höchst feiner Zertheilung zurückbleibt, in welcher es ungemein leicht von Königswasser gelöst wird. Man nimmt auf 1 Thl. rohen Platins 2 bis 3 Thle. Zink. Ist die Schmelzung gut ausgeführt, so erhält man eine völlig gleichartige sehr spröde Masse. Diese pulvert man und siebt sie. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure setzt man die Säure nach und nach zu; zuletzt wendet man concentrirtere Säure an und unterstützt die Wirkung durch Wärme. Die Schwefelsäure entzieht das Zink und den grössten Theil des Eisens. Löst sich nichts mehr, so wäscht man den Rückstand aus. Diesen behandelt man nunmehr mit Salpetersäure, welche Eisen, Kupfer, Blei und

zuweilen Palladium (weshalb nicht immer?) auflöst. Was hier ungelöst bleibt, wird nun wie gewöhnlich mit Königswasser behandelt. Die Körner von Osmium-Iridium werden beim Schmelzen mit Zink nicht angegriffen, man kann das zarte Metallpulver, nach der Behandlung der Legirung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, davon abschlämmen, sie bleiben aber auch bei der Behandlung mit Königswasser ungelöst, wenn nicht zu viel Salzsäure dabei in Anwendung kam.

Das Platin ist so höchst strengflüssig, dass es durch die stärkste Hitze unserer Oefen nicht geschmolzen werden kann, es lässt sich aber, wie das Eisen, schweissen, das heisst, die reinen Theilchen desselben vereinigen sich in starker Weissglühhitze durch starken Schlag zu einer homogenen Masse. Die Darstellung von hämmerbaren Platinmassen aus dem Platinschwamm geschieht auf folgende Weise. Man zerreibt den Platinschwamm mit den Händen, siebt das feinere Pulver durch ein Leinwandsieb, zerreibt das gröbere Pulver in einem hölzernen Mörser mit hölzernem Pistill unter Wasser, schlämmt dann die etwa vorhandenen Unreinigkeiten ab, füllt die feuchte Masse in einen starken Metallcylinder, welcher in Wasser steht, damit die Luftblasen entweichen, legt dann eine Scheibe Papier und eine Scheibe von wollenem Zeuge auf dieselbe und presst sie nun mittelst eines, in den Cylinder passenden, Stempels durch eine äusserst kräftige Presse möglichst stark zusammen. Das aus dem Cylinder erhaltene Stück des gepressten Platinschwammes wird hierauf auf einen feuerfesten, mit Sand bestreuten Untersatz in einen Gebläseofen gebracht, mit einem feuerfesten Tiegel bedeckt und der stärksten Hitze ausgesetzt, welche man durch Coaks erhalten kann. Nach ohngefähr 20 Minuten nimmt man das glühende Stück aus dem Ofen, legt es schnell auf einen Amboss und giebt ihm mit einem schweren Hammer einen Schlag, wodurch die Theilchen zusammengeschweisst werden. Man hat nun eine vollkommen dichte zusammenhängende Masse Platin, welche beliebig ausgehämmert und ausgewalzt werden kann. Von den fremden Substanzen, welche sich während des Glühens angesetzt haben, reinigt man dieselbe durch Bestreuen mit einem Fluss aus Borax und kohlensaurem Kali, Glühen und Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Iridium bildet eine dem Platinsalmiak analoge Verbindung, welche indess in sauren Flüssigkeiten auflöslicher ist als dieser. Da bei der Döbereiner'schen Methode der Bearbeitung des rohen Platins vor der Fällung des Platins durch Salmiak, das Iridium mittelst Kalk theils entfernt, theils in eine Verbindung (Sesquichlorür) umgeändert wird, auf welche Salmiak nicht fällend wirkt (siehe Iridium), so wird das nach derselben erhaltene Platin frei sein von Iridium. Eben so ist das nach dem oben angegebenen Verfahren von Clauss erhaltene Platin fast ganz frei von Iridium. Das von den anderen Methoden der Bearbeitung des rohen Platins resultirende Platin enthält aber stets etwas Iridium, weil, selbst bei noch so grossem Ueber-

schusse an Säure, bei der Fällung durch Salmiak, neben Platinsalmiak auch etwas Iridiumsalmiak sich abscheidet. Für den Zweck der gewöhnlichen Benutzung des Platins, z. B. für die Darstellung von Tiegeln, Kesseln, Löffeln ist dieser Gehalt an Iridium nicht allein nicht nachtheilig, sondern selbst vortheilhaft, weil dem Platin dadurch eine grössere Härte ertheilt wird.

Vollkommen iridfreies Platin wird, nach Berzelius, auf folgendem Wege erhalten. Man giebt zu der auf oben angegebene Weise bereiteten Auflösung des rohen Platins oder des Platins des Handels (unbrauchbar gewordenen Platingeräthschaften) nicht Salmiak, sondern Chlorkalium, wodurch ein dem Platinsalmiak entsprechendes Kaliumplatinchlorid nebst Kaliumiridiumchlorid niederfallen. Die Farbe des entstandenen Niederschlags zieht sich um so mehr ins Rothe, je mehr von der Iridiumverbindung darin enthalten ist. Man sammelt denselben auf einem Filter, wäscht ihn mit einer Auflösung von Chlorkalium aus und trocknet ihn. Hierauf wird derselbe mit dem doppelten Gewichte gereinigter Potasche bis zum Schmelzen erhitzt. Das kohlensaure Kali zersetzt die Doppelchloride, es entsteht Chlorkalium und das Platin wird metallisch, das Iridium als Sesquioxydul abgeschieden. Man zieht nun die geglühte Masse zuerst mit Wasser aus, um das Chlorkalium, überhaupt die auflöslichen Salze zu entfernen, behandelt den Rückstand mit verdünntem Königswasser, welches das Platin löst, das Iridiumsesquioxydul zurücklässt, und fällt endlich aus der Auflösung durch Salmiak Platinsalmiak, welcher beim Erhitzen reines Platin hinterlässt. Neben dem Iridiumsesquioxydul findet sich, in dem Rückstande von der Behandlung mit schwachem Königswasser, auch Platin, welches, jedoch neben etwas Iridium, durch concentrirtes Königswasser ausgezogen wird. Die so erhaltene Auflösung kann wieder mit Chlorkalium gefällt und der entstandene Niederschlag weiter, wie angegeben, verarbeitet werden.

Da das in Wasser suspendirte Kaliumiridiumchlorid durch Schwefligsäuregas sehr leicht zu Sesquichlorürsalz gelöst, das Kaliumplatinchlorid aber nicht davon angegriffen wird (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 42, S. 363), so lässt sich auch auf diesem, offenbar bequemeren Wege die Trennung des Iridiums bewerkstelligen, und da Iridium aus einer schwefelsauren Lösung nicht durch Salmiak gefällt wird, so kann man auch die iridiumhaltige Platinlösung mit etwas Schwefelsäure versetzen, zur Trockne verdampfen, den Rückstand in Wasser lösen und diese Lösung mit Salmiak fällen. Wird iridiumhaltiger Platinsalmiak mit Wasser zum Sieden erhitzt und der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffwasser zugegeben bis zur Verwandlung des Iridiumchlorids in Iridiumsesquichlorür, so scheidet sich beim Eindampfen und Zugeben von concentrirter Salmiaklösung iridfreier Platinsalmiak aus.

Ausser als dichte hämmerbare Metallmasse und als Platinschwamm kann das Platin auch noch in höchst feiner Zertheilung als ein schwar-

zes Pulver, Platinmohr oder Platinschwarz genannt, erhalten werden. Zur Darstellung des Platinmohrs, welcher höchst interessante, eigenthümliche Eigenschaften zeigt (siehe unten), sind von W. Döbereiner, von E. Davy, Liebig und Anderen Vorschriften gegeben worden. Man schmilzt Platin mit dem doppelten Gewichte Zink, pulverisirt die Legirung und behandelt dieselbe zuerst mit mässig verdünnter Schwefelsäure und dann mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Wärme, wonach das Platin als zartes schwarzes Pulver zurückbleibt. — Oder man erhitzt eine Auflösung von Platinchlorid, welche mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron versetzt worden ist, mit Zucker oder Weinsäure in einem Kolben im Wasserbade unter fortwährendem Umschwenken, damit sich der ausscheidende Platinmohr nicht an dem Boden des Kolbens festsetze. — Oder man löst 3 Thle. Aetzkali in 12 bis 18 Thln. schwachem Weingeist, erhitzt die Auflösung in einem Glaskolben bis fast zum Sieden, setzt 4 Thle. Kaliumplatinchlorid hinzu und lässt ohngefähr 8 Tage lang, oder überhaupt so lange an einem von der Sonne beschienenen Orte stehen, bis die Reduction des Platins vollständig erfolgt ist, bis beim Umschwenken aus dem schwarzen Niederschlage nicht mehr Luftblasen aufsteigen. — Oder man löst Platinchlorür in concentrirter heisser Kalilauge in einem geräumigen Gefässe auf und tpröfelt Weingeist in die Auflösung, durch welchen unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure die Abscheidung von Platinmohr erfolgt. — Oder man reducirt das Platin aus einer sehr verdünnten Lösung, oder aus Platinsalmiak, der mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen ist, mittelst Zink. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Präparat wäscht man durch Decanthiren u. s. w., ohne es auf ein Filter zu bringen, aus, kocht es wohl auch, um es möglichst frei von fremden Beimengungen zu haben, nach und nach mit Salpetersäure, Kalilauge und Wasser aus.

Das hämmerbare Platin ist weiss, mit einem Stich ins Graue. Es ist im vollkommen reinen Zustande ziemlich weich, sehr schmiedbar und ziehbar. Ein kleiner Gehalt an Iridium macht es härter. Es besitzt das hohe specif. Gewicht von 21,3 (Marchand, Journ. für praktische Chem. Bd. 33, S. 385 ff.). Seine specifische Wärme ist, nach Regnault, 0,03243.

Wie schon oben erwähnt, ist das Platin in der Hitze unserer Oefen vollkommen unschmelzbar, aber in starker Weissglühhitze kann es geschweisst werden, auf welcher Eigenschaft die Darstellung des hämmerbaren Platins aus dem schwammigen Platin beruht. In einer durch Sauerstoff angeblasenen Spiritusflamme schmelzen die Enden eines Platindrahtes zu Kugeln, welche unter Funkensprühen verbrennen.

An der Luft hält sich das Platin bei jeder Temperatur unverändert. Keine Säure, selbst nicht concentrirte siedende Schwefelsäure, löst dasselbe auf. Dieser Widerstand gegen die Einwirkung der Säuren, verbunden mit der Strengflüssigkeit, macht das Platin ganz unschätzbar für

chemische Versuche und für die Anwendungen in der Technik, so namentlich für die Concentration der Schwefelsäure. Königswasser löst das Platin auf, indem Platinchlorid entsteht. Auf trocknem Wege kann es durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter oxydirt werden.

Die merkwürdige Eigenschaft der reinen Oberfläche des Platins, die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu veranlassen, ist schon Bd. II. 1, Seite 65 betrachtet worden. Das Platin theilt dieselbe mit Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium und wahrscheinlich auch Ruthenium. Am stärksten zeigt sie sich bei dem sehr zertheilten Metall, bei dem Platinschwamm und dem Platinmohr. Daher die Anwendung der aus Platinschwamm und Thon gebildeten Kugeln zur Eudiometrie und des Platinschwamms zu den bekannten Döbereiner'schen Zündmaschinen.

Ein anhaltend gut zündender Platinschwamm wird durch Zersetzung eines vollkommen reinen Platinsalmiaks bei möglichst wenig hoher Temperatur erhalten. Man trägt gewöhnlich den mit Ammoniakflüssigkeit angerührten Platinsalmiak auf Schlingen von feinem Platindraht auf, die man über einen kleinen Ring von Eisendraht gespannt hat, und erhitzt denselben, indem man den Ring mit der Pincette hält, über der Spirituslampe sehr langsam bis zur vollständigen Zersetzung.

Die Zündkraft des Platinschwamms wird durch manche Dämpfe und Gase geschwächt und selbst vernichtet, so namentlich durch Ammoniakgas. Durch Ausglühen wird sie wieder hergestellt. Unreines, z. B. Schwefeleisen enthaltendes Zink, welches Schwefelwasserstoff giebt, oder unreine Schwefelsäure, z. B. arsenhaltige, welche Arsenwasserstoffgas giebt, sind für die fraglichen Zündmaschinen gänzlich zu verwerfen.

Platinschwamm und feiner Platindraht, welche man glühend in den Dampf von Alkohol und Aether bringt, fahren fort zu glühen, indem auf der Oberfläche derselben der Alkohol zu Aldehyd und Aldehydsäure oxydirt wird (Glühlämpchen).

Döbereiner war es, welcher die schöne Entdeckung machte, dass der Platinschwamm darauf geleitetes Wasserstoffgas entzündete. Derselbe Chemiker entdeckte auch, dass der Platinmohr die Eigenschaft habe, Sauerstoffgas in höchst beträchtlicher Menge zu absorbiren, oder, wie er sagt, ein Oxyrrophor zu sein. Wahrscheinlich wegen dieser Eigenschaft wirkt derselbe im hohen Grade oxydirend. Alkohol, welcher darauf getröpfelt wird, oder welcher in Dunstgestalt damit in Berührung kommt, wird in Essigsäure verwandelt. Die Oxydation kann dabei unter Umständen so energisch sein, dass Erglühen des Platinmohrs und Entzündung des Alkohols stattfindet. Befeuchtet man z. B. ein Stück Zündschwamm mit Alkohol, und bringt man dann Platinmohr auf denselben, so erglüht dieser und entzündet den Alkohol und den Schwamm. Ameisensäure und Oxalsäure werden dadurch zu Kohlensäure, Wasserstoff wird zu Wasser oxydirt.

Aus der Menge von Kohlensäure, welche ein bestimmtes Gewicht Platinmohr beim Zusammenbringen mit Ameisensäure giebt, oder aus dem Volumen Wasserstoffgas, welches von einem bestimmten Gewichte des feuchten Platinmohrs absorbirt wird, berechnet man, nach Döbereiner und Henry, die Menge des in seinen Poren condensirten Sauerstoffgases. 10 Gran mittelst Zucker dargestellten Platinmohrs absorbirten bei einem Versuche nahe 0,75 C. Z. Wasserstoffgas, 10 Gran des E. Davy'schen Präparats 1,10 C. Z., so dass also in den 10 Granen des Platinpräparats resp. 0,375 und 0,550 C. Z. Sauerstoffgas condensirt sein mussten. Nimmt man das specif. Gewicht zu 16,00 an, wonach 1 C. Z. 4608 Gran wiegt, so enthält 1 C. Z. des ersteren Präparats 172,8 C. Z., des anderen Präparats 253,440 C. Z. Sauerstoffgas, und denkt man sich, dass diese Mengen des Gases in den Präparaten den Raum von $^1/_4$ C. Z. einnehmen (da 16,00, als das specif. Gewicht des Platinmohrs, ohngefähr $^3/_4$ vom specif. Gewichte des massiven Platins ist), so ist das Gas darin durch eine Kraft von resp. $172,8 \times 4$ und $253,440 \times 4$ also von ohngefähr 700 und 1000 Atmosphären verdichtet.

Der sauerstoffhaltige Platinmohr bildet mit Salzsäure theilweise Platinchlorid und Platinchlorür, indem der Sauerstoff den Wasserstoff der Salzsäure oxydirt, und in dem aus rohen Platin, durch Schmelzen mit Zink, Behandeln der Legirung mit Schwefelsäure u. s. w., wie oben angegeben, dargestellten Platinmohr, welcher das Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium enthält, wird das letztere Metall allmälig zu Osmiumsäure oxydirt, welche man durch Kalilauge ausziehen kann. Dieser Platinmohr ist es, welchen Döbereiner vorzüglich zur fabrikmässigen Umwandlung von Alkohol in Essigsäure empfiehlt. Man kann diese Umwandlung zeigen, indem man auf einem Teller etwas schwachen Weingeist giesst, ein Uhrschälchen mit Platinmohr darauf stellt und nun den Teller mit einer Glasglocke bedeckt.

Beim Liegen an der Luft wird der Platinmohr allmälig unwirksam, weil sich darin die Zersetzungsproducte seiner Einwirkung auf die oxydirbaren Stoffe, welche immer in der Luft enthalten sind, anhäufen. Durch gelindes Glühen, Digestion mit Salpetersäure, oder noch besser mit Schwefelsäure lässt sich seine Wirksamkeit wieder herstellen.

Ueber die Behandlung der, dem Chemiker so schätzbaren, Platintiegel und der ähnlichen Platingeräthschaften mag noch das Folgende gesagt sein. Man darf dieselben nicht zwischen Kohlen der Einwirkung des freien Feuers aussetzen, weil sich Kieselplatin aus der Asche der Kohlen bildet. Die Tiegel werden in hessische Tiegel und zwar in ein Bett von Magnesia gestellt. Die Flamme der Spirituslampe darf nicht Kohle an dieselben ablagern, es entsteht sonst Kohlenplatin und die Oberfläche wird rauh. Weder leicht schmelzbare Metalle, noch Gemische, aus denen beim Glühen solche Metalle reducirt werden, dürfen darin geglüht werden, weil die Metalle mit dem Platin leicht zusammen-

schmelzen. Eben so wenig darf man Substanzen darin glühen, welche Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Phosphor ausgeben, auch nicht Jodide und Bromide und Schwefelalkalimetalle. Kalihydrat und Salpeter greifen die Tiegel beim Schmelzen sehr an, weshalb man zum Schmelzen dieser Körper Silbertiegel anwenden muss, wenn es irgend angeht. Das Reinigen von lange gebrauchten Platintiegeln wird am besten dadurch bewerkstelligt, dass man sie in schmelzenden zweifach schwefelsaurem Kali erhitzt.

Das Platin ist, wie das Iridium welches mit ihm gleiches Aequivalent hat, isodimorph; beide Metalle krystallisiren nämlich sowohl regulär, als auch rhomboëdrisch (Pogg. Annalen Bd. 55. S. 339).

Verbindungen des Platins.

Mit Sicherheit sind zwei Oxydationsstufen des Platins bekannt, das Platinoxydul: PtO, und das Platinoxyd: PtO_2; die Existenz eines Sesquioxyduls: Pt_2O_3 ist wahrscheinlich.

Platinoxydul: PtO. — Aequivalent: 106,56 oder 1332. — In 100: Platin 92,5, Sauerstoff 7,5.

Man erhält das Platinoxydul als Hydrat in Gestalt eines schwarzen Pulvers durch Digestion des proportionalen Chlorürs mit Kalilauge. Ein Theil des Oxyduls löst sich dabei in dem überschüssigen Alkali zu einer tiefgrünen Flüssigkeit, und kann durch Schwefelsäure daraus abgeschieden werden (Berzelius). — Wird Platinchloridlösung, mit Kalkwasser gemengt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, welcher chloridhaltiger Platinoxydkalk ist. Glüht man diesen in einem bedeckten Platintiegel, so verwandelt er sich in ein Gemenge von Platinoxydul-Kalk und Chlorcalcium, das, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Salpetersäure digerirt, Platinoxydul als dunkelviolettes Pulver hinterlässt (Döbereiner).

Das Platinoxydul giebt beim Glühen metallisches Platin. Mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft es schwach. Wasserfrei wird es von den Säuren, mit Ausnahme der schwefligen Säure, so gut wie nicht angegriffen, im Hydratzustande wird es zu Oxydulsalzen gelöst. Siedende Salzsäure giebt damit Chlorid und metallisches Platin, siedende Kalilauge giebt Platinoxyd-Kali und metallisches Platin.

Die Platinoxydul-Salze sind sehr wenig gekannt. Die Farbe derselben ist dunkelbraun oder roth, einige sind farblos. Sie haben sehr geringe Beständigkeit, zerfallen nämlich leicht in Oxydsalze und Metall und werden von Salmiak nicht gefällt, was sie von den Oxydsalzen unterscheidet (siehe Platinchlorür).

Schwefelsaures Platinoxydul. Das Platinoxydulhydrat löst sich in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung ist, selbst verdünnt, fast undurchsichtig (Berzelius). — Durch Erhitzen des Platinchlorürs

mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entfernung des Chlors erhielt Vauquelin eine dunkle syrupartige Masse.

Schwefligsaures Platinoxydul. — Nach Döbereiner löst sich das aus dem Platinoxyd-Kalk bereitete violette Platinoxydul reichlich in wässeriger schwefliger Säure, und diese Lösung, welche farblos ist, hinterlässt beim Verdunsten ein farbloses gummiartiges Salz, welches weder von Salzsäure noch Schwefelsäure zersetzt wird (Journ. für prakt. Chem. Bd. 15, S. 315). — Nach Litton und Schnedermann entsteht langsam eine grünblaue Lösung, wenn man Platinoxydul in Wasser suspendirt und Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit leitet (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 42, S. 319). Die farblose Flüssigkeit, welche nach den Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Auflösung von Platinchlorid allmälig entsteht, enthält wahrscheinlich ebenfalls schwefligsaures Platinoxydul (siehe Platinchlorür).

Das schwefligsaure Platinoxydul bildet mit verschiedenen anderen Schwefligsäure-Salzen Doppelsalze, welche durch Farblosigkeit und dadurch ausgezeichnet sind, dass in denselben das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt wird. Leitet man durch eine Auflösung von Platinchlorid Schwefligsäuregas bis zur Sättigung, und neutralisirt man dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, so scheidet sich ein Doppelsalz von schwefligsaurem Natron und schwefligsaurem Platinoxydul als weisser Niederschlag aus. Weder kaltes noch warmes Wasser lösen es beträchtlich; Salze scheiden es aus der Lösung. Alkalien und Schwefelammonium zeigen in der Lösung das Platin nicht an. Säuren scheiden aus der mit Schwefelammonium versetzten Lösung allmälig Schwefelplatin ab. Selbst verdünnte Säuren lösen das Salz und zersetzen es, beim Verdampfen der Lösung, unter Entweichen von schwefliger Säure. Die Lösung in Salzsäure giebt, mit Ammoniak versetzt, krystallinisches grünes Platinchlorür-Ammoniak (siehe dieses). Von Cyankaliumlösung wird es aufgenommen, die Lösung giebt beim Verdampfen Kalium-Platincyanür. Beim Erhitzen entlässt es zuerst Wasser; über 240° C. färbt es sich dunkler, und in der Glühhitze wird es so zersetzt, dass ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Natron und metallischem Platin bleibt. Wasserfrei ist es nach der Formel: $3\,(NaO, SO_2) + PtO, SO_2$ zusammengesetzt; der Wassergehalt des nicht entwässerten Salzes beträgt 3 Aeq. auf 2 Aeq. Salz. — Wird das Salz in eben nur so viel Salzsäure gelöst, als nöthig ist, und die Lösung verdunstet, so scheidet sich in dem Maasse, als die schweflige Säure entweicht, ein gelbliches Pulver ab, ein Doppelsalz mit geringerem Gehalte an schwefligsaurem Natron, der Formel: $NaO, SO_2 + PtO, SO_2 + HO$ entsprechend (Litton und Schnedermann, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 316).

Ammoniakflüssigkeit erzeugt in der mit Schwefligsäuregas gesättigten Lösung des Platinchlorids keine Fällung; aber auf Zusatz von

Weingeist scheidet sich ein Salz in weissen krystallinischen Flocken aus (Liebig, Böckmann a. a. O.).

Eine siedende Auflösung von schwefligsaurem Kali nimmt Kaliumplatinchlorid auf; die farblose Lösung lässt beim Eindampfen ein Salz als weissen, schwerlöslichen Niederschlag fallen, der, wasserfrei, der Formel: $3 (KaO, SO_2) + PtO_2, 2 SO_2$ entspricht, wasserhaltig $2^1/_2$ Aeq. Wasser enthält (Clauss, Journ. für prakt. Chemie 42. S. 363).

Wird Platinoxyd oder Platinoxyd-Natron mit einer Auflösung von Oxalsäure erhitzt, so erfolgt Desoxydation des Oxyds zu Oxydul, welches sich in der überschüssigen Oxalsäure auflöst. Die dunkelblaue Lösung giebt beim Erkalten kupferrothe Nadeln von oxalsaurem Platinoxydul (Döbereiner).

Platinoxyd: PtO_2. — Aequivalent 114,56 oder 1432. — In 100: Platin 86, Sauerstoff 14.

Aus der Auflösung von salpetersaurem Platinoxyd (siehe dies) fällt Natronlauge die Hälfte des Oxyds als Hydrat; giebt man mehr Natronlauge hinzu, so scheidet sich die andere Hälfte als basisches Doppelsalz ab (Berzelius). — Wittstein fällt, zur Darstellung des Hydrats, die Lösung des Schwefelsäure-Salzes mit kohlensaurem Kalk in der Siedhitze, und entfernt aus dem Niederschlage den Kalk und Gyps durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure und sehr anhaltendes Auswaschen. — Nach Döbereiner bleibt Platinoxydhydrat, wenn man Platinoxyd-Natron (siehe dies) mit verdünnter Essigsäure digerirt.

Das Platinoxydhydrat gleicht, frisch gefällt, dem Eisenrost, getrocknet und zerrieben ist es ein umbrabraunes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Wasser aus und wird zu schwarzem, wasserfreiem Oxyd, das in höherer Temperatur mit Zurücklassung von Platin zersetzt wird.

Mit den Säuren giebt das Platinoxyd Salze. Nur das Hydrat wird aber direct von Säuren gelöst, das schwarze Oxyd ist darin ganz unlöslich. Die Farbe der Platinoxydsalze ist gelb bis gelbbraun. Sie schmecken metallisch und werden durch Glühen zersetzt Das Verhalten derselben gegen Reagentien entspricht im Allgemeinen dem Verhalten des entsprechenden Chlorids (siehe dies).

Schwefelsaures Platinoxyd: $PtO_2, 2SO_3$. — Das Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von Platinchlorid mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge von Schwefelsäure vermischt und eindampft (auf 1 Thl. Platin 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure). Es bleibt als eine dunkelbraune, fast schwarze Salzmasse, welche sehr schnell zerfliesst. — Es wird eben so erhalten, wenn man über Schwefelplatin: PtS_2, wiederholt rauchende Salpetersäure abdampft und wenn man Platinoxydhydrat in Schwefelsäure löst und die Lösung verdampft. Alkalien wirken in der Kälte auf die Lösung des Salzes nicht, beim Kochen scheiden sie basische Doppelsalze ab.

Salpetersaures Platinoxyd. — Eine Lösung des Salzes entsteht beim Behandeln von Platinoxydhydrat mit Salpetersäure, wird aber

am besten durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Platinoxyd und salpetersaurem Baryt dargestellt. Sie ist dunkelbraun und giebt beim Verdampfen eine braune, im Wasser nicht völlig wieder lösliche Masse.

Das Platinoxyd verbindet sich auch mit Basen. Die Verbindung mit Kali, Platinoxyd-Kali, wird auf folgende Weise dargestellt. Man vermischt Kaliumplatinchlorid mit einem Ueberschusse von Kalihydrat, setzt ein wenig Wasser hinzu, so dass die Masse beim Erhitzen schmilzt, und erhitzt allmälig bis zum schwachen Rothglühen. Aus der zinnoberrothen Masse zieht man durch Wasser das überschüssige Alkali und das Chlorkalium aus. Der rostfarbene Rückstand ist das fragliche Präparat.

Die Natronverbindung, das Platinoxyd-Natron, wird aus Platinchlorid mittelst kohlensaurem Natron auf ähnliche Weise erhalten. Setzt man eine mit kohlensaurem Natron vermischte Auflösung von Platinchlorid dem Sonnenlichte aus oder erhält man dieselbe einige Zeit lang bei einer, der Siedhitze nahen Temperatur, so scheidet sich das Platinoxyd-Natron als röthlichgelbes, bisweilen krystallinisches Pulver aus (W. Döbereiner). Kocht man die gemischte Lösung zur Trockne, so bleibt das Präparat beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser zurück. Verdünnte Säuren entziehen ihm das Natron, so dass Platinoxydhydrat bleibt (Fr. Döbereiner und Fr. Weiss).

Mit Ammoniak giebt das Platinoxyd das Knallplatin. Dasselbe wird erhalten durch Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniakflüssigkeit und Digeriren des niedergefallenen basischen Doppelsalzes (siehe oben) mit einer verdünnten Natronlauge, welche das Präparat zurücklässt. Es ist nach dem Trocknen dunkelbraun und explodirt, durch Erhitzen bis 214° C., mit derselben Heftigkeit wie das Knallgold, nicht aber durch Stoss. Salzsäure verwandelt es allmälig in Platinsalmiak.

Platinoxyd-Kalk wird, nach Herschel, erhalten, wenn man eine Lösung von Platinchlorid, mit Kalkwasser im Ueberschuss vermischt, dem Sonnenlichte aussetzt. Es entsteht sogleich eine milchige Trübung, oder ein milchiger, weisser pulveriger Absatz der Verbindung, aber chloridhaltig. Herschel giebt an, dass, wie das farblose, so auch das violette Licht die Zersetzung des Platinchlorids veranlasse, nicht aber das rothe und gelbe Licht. Die Verbindung ist löslich in Säuren und hinterlässt beim Glühen dunkelviolettes Oxydul, gemengt mit Kalk und Chlorcalcium, die durch heisse und verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden können (siehe oben Platinoxydul).

Verbindungen mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Platins mit Schwefel gekannt; sie entsprechen dem Oxydul und dem Oxyd.

Platinsulfuret; PtS (Einfach Schwefelplatin). — Dies Sulfuret bildet sich beim Erhitzen von Platinschwamm, oder besser Platinsalmiak, mit Schwefel, bei Ausschluss der Luft. Es ist, so bereitet, grau metallglänzend, dem Platin ähnlich. — Auf nassem Wege wird dies Sulfuret durch Zersetzung von Platinchlorür mittelst Schwefelwasserstoffs oder eines Sulfhydrats erhalten. Der schwarze Niederschlag lässt sich auswaschen und trocknen, ohne Veränderung zu erleiden.

An der Luft erhitzt, giebt das Sulfuret metallisches Platin. Säuren wirken nicht auf dasselbe, selbst nicht bei Siedhitze.

Platinbissulfuret; PtS_2 (Zweifach Schwefelplatin). — Man erhält dies Sulfuret als braunschwarzen Niederschlag, wenn man durch eine Auflösung von Natrium-Platinchlorid Schwefelwasserstoff leitet, oder wenn man eine Auflösung von Platinchlorid in die Auflösung eines Sulfhydrats tröpfelt. Der Niederschlag wird beim Trocknen schwarz. Geschieht das Trocknen an der Luft, so entsteht, durch Oxydation, eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure, so dass das Filter, auf welchem er liegt, beim schliesslichen Trocknen in der Wärme verkohlt wird.

Wird eine Lösung von 1 Thl. Platinchlorid in 4 Thln. Weingeist mit 5 Thln. Schwefelkohlenstoff vermischt, in einer starken Flasche, unter bisweiligem Umschütteln, längere Zeit stehen gelassen, so gelatinirt die Flüssigkeit von entstandenem Bissulfuret. Durch Auswaschen der Gallerte mit Weingeist und Auskochen mit Wasser wird dasselbe rein erhalten (Böttger, Journal für prakt. Chemie. Bd. 3, S. 267).

Erhitzt man, nach Persoz, 1 Thl. rohes Platin (Platinerz) mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel bis zum anfangenden Weissglühen, und zieht man mit Wasser aus, so soll Schwefelplatin in langen rothen Nadeln zurückbleiben.

Bei Ausschluss der Luft erhitzt, entlässt das Bissulfuret Schwefel, und es bleibt Sulfuret; bei Zutritt der Luft geglüht, hinterlässt es metallisches Platin. Man benutzt das Bissulfuret zur Darstellung von schwefelsaurem Platinoxyd, in welches es durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt wird. Alkalische Sulfurete lösen es, frisch gefällt, auf, indem Sulfosalze entstehen; aus der Lösung wird es auf Zusatz einer Säure wieder gefällt. Indess hat es, nach Berzelius, weniger den Charakter eines Sulfids, denn eines Sulfurets. Von Säuren wird es nur schwierig zersetzt, leicht durch Schmelzen mit Kalihydrat und durch Chlorgas.

Verbindungen mit Phosphor, Kohlenstoff und Kiesel.[1]

Phosphorplatin. Platin und Phosphor vereinigen sich direct zu einer schmelzbaren spröden silberweissen Masse. Auch beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Phosphor entsteht Phosphorplatin und zwar, nach E. Davy, ein phosphorreicheres. Glüht man in Platintiegeln Gemi-

sche, aus denen sich Phosphor reduciren kann, so werden die Tiegel, in Folge der Bildung von Phosphorplatin, verdorben.

Kohlenstoffplatin. Wenn Platintiegel bei dem Glühen über der Spirituslampe mit Russ beschlagen, so zeigt sich die berusste Stelle, nach dem Wegbrennen des Russ, rauh, was auf eine vorübergehende Bildung von kohlenstoffhaltigem Platin deutet. Zeise erhielt ein Platincarburet, der Formel: PtC_2 entsprechend, durch Erhitzen von Acechlorplatin, das ist einer durch Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton entstehenden Verbindung. Es war schwarz, etwas gesintert und hinterliess beim Behandeln mit Königswasser platinhaltige Kohle (Journ. für prakt. Chem. Bd. 20, S. 209 ff.).

Kieselplatin. Man glaubte früher, dass das Platin beim Glühen zwischen Kohlen durch Aufnahme von Kohlenstoff sich in sprödes krystallinisches und schmelzbares Kohlenstoffplatin umändere, aber Berzelius erkannte, dass sich unter diesen Umständen Kieselplatin bildet, indem die Kieselsäure der Asche durch die vereinte Wirkung der Kohle und des Platins reducirt wird. Daher die Regel, dass man die Platintiegel niemals direct in Kohlenfeuer stellen darf.

Reducirt man im Platintiegel Kiesel aus Kieselfluorkalium durch Kalium, so wird das Platin, da wo das Kalium liegt, kieselhaltig und dadurch spröde und hart.

Verbindungen mit den Halogenen.

Platinchlorür: PtCl. — Aequivalent: 134 oder 1675,25. — In 100: Platin 73,7, Chlor 26,3.

Das Platinchlorür wird wie das Goldchlorür dargestellt. Man verdampft nämlich eine Auflösung von Platinchlorid zur Trockne, zerreibt die trockne Masse, erhitzt sie in einer Porzellanschale, im Sandbade, bis zum Schmelzpunkte des Zinns und erhält sie, unter fortwährendem Umrühren, bei dieser Temperatur, so lange noch Chlor entweicht. Das Chlorür bleibt als ein grünlich graues Pulver zurück, welches in Wasser ganz unlöslich ist und dasselbe abstösst, so dass es sich nicht damit benetzen lässt. Weder Schwefelsäure noch Salpetersäure zersetzen es, aber heisse Salzsäure löst es. Aus dieser Lösung schlagen Alkalien schwarzes Oxydul nieder. In der Glühhitze zerfällt es in Platin und Chlor.

Wird das Erhitzen des Platinchlorids unterbrochen, ehe die Hälfte des Chlors weggegangen, so löst sich der Rückstand mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auf. Magnus glaubt, dass diese Auflösung eine Verbindung von Platinchlorid und Platinchlorür enthalte. Verdampft man die Lösung, so scheidet sich Platinchlorür mit brauner Farbe aus, das ebenfalls von Wasser nicht, aber von Salzsäure, und zwar weit leichter als das grüne, gelöst wird. Verdampft man bis zur Trockne, und behandelt man den Rückstand mit kaltem Wasser, so lässt dies den gröss-

ten Theil des Chlorürs ungelöst. Berzelius betrachtet das braune Chlorür als eine besondere Modification.

Eine Auflösung, welche Platinchlorür enthält und welche zur Darstellung verschiedener aus dem Chlorür zu bereitender Präparate benutzt werden kann, bildet sich beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Auflösung von Platinchlorid, indem gleichzeitig Schwefelsäure und Salzsäure entstehen. Die Lösung des Chlorids färbt sich dabei roth. Lässt man die Flüssigkeit nach der Sättigung mit schwefliger Säure längere Zeit stehen, so wird sie heller, zuletzt farblos und enthält dann wahrscheinlich schwefligsaures Platinoxydul (siehe dies).

Ein basisches Chlorür bleibt, nach Kane, als schwarzes Pulver zurück, wenn man Platinchlorid mit Schwefelsäure in einer Retorte bis fast zur Trockne kocht und die rückständige Masse mit Wasser auszieht, welches schwefelsaures Platinoxyd und freie Schwefelsäure löst. Es entspricht der Formel: PtCl, PtO, giebt erhitzt Sauerstoffgas und Chlorgas, und löst sich mit brauner Farbe in Salzsäure zu Chlorür. Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, verwandelt es sich in einen explosiven Körper.

Mit den alkalischen Chlorüren bildet das Platinchlorür Doppelchlorüre.

Kaliumplatinchlorür: KaCl, PtCl, wird erhalten durch Auflösen von Chlorkalium in einer salzsauren Auflösung des Platinchlorürs und Abdampfen. Es bildet rothe vierseitige Prismen, welche mit der analogen Palladium-Verbindung isomorph sind und sich in Wasser ziemlich leicht, aber nicht in Alkohol lösen (Magnus).

Ammonium-Platinchlorür: AmCl, PtCl, gleicht dem vorigen Salze und kann auf demselben Wege erhalten werden. — Peyrone sättigt eine Lösung des Platinchlorürs in Salzsäure, mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, dampft im Wasserbade zur Trockne, zieht aus dem röthlichen Rückstande den Salmiak mit Weingeist aus, lässt von dem zurückbleibenden Salze den Weingeist völlig abdunsten und krystallisirt es aus einer heiss gesättigten Lösung. (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 55, S. 205).

Natrium-Platinchlorür wird wie die Kalium-Verbindung erhalten, krystallisirt schwierig und ist löslich in Alkohol.

Von Reinfeld ist ein Zink-Platinchlorür und von Kane sind zwei Verbindungen des Platinchlorürs mit Zinnchlorür dargestellt worden.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür entstehen Verbindungen, welche die Ausgangspunkte für die Darstellung anderer sehr interessanter Verbindungen abgeben. Es soll denselben weiter unten ein besonderer Abschnitt gewidmet werden.

Platinchlorid: $PtCl_2$. — Aequivalent: 169,5 oder 2118,5. — In 100: Platin 58,2, Chlor 41,8.

Die Auflösung des Platins in Königswasser, die gewöhnliche Pla-

tinlösung, enthält dies Chlorid. Verdampft man dieselbe, so bleibt eine rothe Salzmasse zurück, welche braun wird, wenn man durch Erhitzen das Krystallwasser daraus entfernt.

Die Auflösung des Platinchlorids ist tief, aber rein gelb; die rothe Farbe, welche sie gewöhnlich zeigt, rührt von Iridium oder Platinchlorür her. Alkohol löst das Chlorid ebenfalls leicht auf. Beim Erhitzen hinterlässt das Chlorid zuerst Chlorür, dann metallisches Platin.

Da man bei Analysen fast stets mit der Lösung des Platinchlorids zu thun hat, so mag das Verhalten derselben gegen Reagentien hier eine Stelle finden.

Kalilauge bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid hervor. Der Niederschlag ist in grossem Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders beim Erhitzen, löslich, aber schwierig. Giebt man zu der so entstandenen Lösung einige Tropfen Alkohol, so verändert sich dieselbe selbst beim Erhitzen nicht. Alle übrigen Platinmetalle werden auf diese Weise reducirt und gefällt (Clauss).

Ammoniakflüssigkeit in geringer Menge zu der Lösung gegeben, fällt Ammonium-Platinchlorid, das im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Giebt man daher zu der Platinlösung sogleich viel Ammoniakflüssigkeit, so entsteht kein Niederschlag und die gelbe Flüssigkeit wird bei längerem Erhitzen farblos, indem eine sogenannte Platinbase entsteht. Die meisten Säuren fällen dann aus der Flüssigkeit weisse krystallinische Niederschläge (Clauss).

Natronlauge wirkt in der Kälte nicht ein, fällt aber beim Erwärmen einen braungelben Niederschlag von Platinoxyd-Natron.

Schwefelwasserstoff bewirkt anfangs nur Bräunung der Lösung, allmälig entsteht aber ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin. Beim Erhitzen fällt sogleich schwarzes Schwefelplatin nieder.

Schwefelammonium fällt braunes Schwefelplatin, löst dasselbe aber, im Ueberschuss zugesetzt, mit brauner Farbe wieder auf, indess schwierig.

Jodkalium färbt die Lösung braunroth (purpurroth), später fällt schwarzes Jodplatin nieder.

Zinnchlorür färbt die Lösung braunroth.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen ziegelrothen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben Niederschlag; es wird alles Platin gefällt (Clauss).

Cyanquecksilber fällt die Lösung nicht (Unterschied von Palladium).

Essigsaures Bleioxyd fällt die Lösung nicht (Unterschied von Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium).

Metallisches Zink scheidet das Platin ab (H. Rose).

Ameisensaures Natron und schwefelsaures Eisenoxydul reduciren daraus das Platin beim Sieden vollständig (Clauss) *).

Wird Platinchlorid in Alkohol aufgelöst, die Lösung im Wasserbade verdampft, der Rückstand von Neuem mit Alkohol übergossen, verdampft, und dies so lange wiederholt, bis Salmiak aus der Auflösung nicht mehr Platinsalmiak fällt, so enthält die braune Masse, welche resultirt, Acetylplatinchlorür: $Pt_2 C_4 H_3 Cl_2$. Taucht man in die sehr verdünnte Auflösung dieser braunen Masse Gegenstände aus Glas oder Porzellan und erhitzt man dieselben dann über der Spirituslampe oder in der Muffel, so erhalten sie einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Platin. Legt man auf diese Weise platinirtes Glas oder Porzellan in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und bringt man es darin mit metallischem Zink in Berührung, so löst sich der Platinüberzug als höchst zarter Schaum ab, in Folge der Entwickelung von Wasserstoffgas, auf der dem Glase oder Porzellan zugekehrten Seite des Ueberzugs (Döbereiner).

Lüdersdorf stellt die Flüssigkeit zum Platiniren von Glas und Porzellan u. s. w. auf folgende Weise dar: Die Lösung des Platins in Königswasser wird zur Trockne verdampft. Hierbei ist zu grosse Erhitzung zu vermeiden; das trockne Salz muss rothgelb, nicht braun sein. Man löst das Salz dann sogleich in dem gleichen Gewichte Weingeist von 95 bis 96° Tr. und giesst 8 Thle. dieser Lösung in 5 Thle. Lavendelöl, unter Umrühren. Mit der so resultirenden braunen Flüssigkeit werden die zu platinirenden Gegenstände mittelst eines Pinsels bestrichen und nach dem Trocknen der Ueberzug eingebrannt. Erkaltet reibt man den Lüster mit Baumwolle und Schlämmkreide (Elsner's Mittheilungen).

Mit basischen Chloriden, mit den Chlorobasen, bildet das Platinchlorid sehr ausgezeichnete Doppelchloride.

Kaliumplatinchlorid: (Kaliumchloroplatinat) $Ka Cl, Pt Cl_2$ ist das Salz, welches niederfällt beim Vermischen der Auflösung des Platinchlorids mit einer Auflösung von Chlorkalium oder einem anderen Kalisalze. Es scheidet sich in gelben krystallinischen Körnern aus, welche regelmässige Octaëder sind. In Wasser ist es etwas auflöslich, aber in Weingeist, besonders in ätherhaltigem, ist es völlig unauflöslich. Von Säuren wird es wenig gelöst, aber Kalilauge löst es mit gelber Farbe (S. 825). Man benutzt bekanntlich das Platinchlorid, in alkoholischer Auflösung, zur Bestimmung des Kalis; 100 Kaliumplatinchlorid enthalten

*) Ich will bemerken, dass die Reactionen der Platinmetalle durch das gemeinschaftliche Vorkommen in einer Lösung oft wesentlich verändert werden, das heisst, dass Lösungen, welche zwei Platinmetalle enthalten, andere Reactionen mit den Reagentien geben als die, welche sich aus den Reactionen der reinen Metalle erwarten lassen. Siehe Clauss: Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, ein Schriftchen, dass mir erst während der Correctur dieses Bogens durch die Güte des Verfassers zugegangen ist.

40,39 Platin und sind ein Aequivalent für 19,33 Kali. Erst in sehr lebhafter Hellrothglühhitze wird das Salz zerlegt; es entweicht Chlor; Platin und Chlorkalium bleiben zurück.

Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak), $Am Cl, Pt Cl_2$, ist ein dem Kaliumsalze ganz analoges Salz und mit demselben isomorph. Beim Glühen hinterlässt es 44,3 Proc. metallisches Platin im schwammigen Zustande, sogenannten Platinschwamm. Wasser löst es nur in geringer Menge, noch weniger nimmt Alkohol davon auf, so dass die Platinlösung, wie zur Bestimmung des Kalis auch zur Bestimmung des Ammoniaks resp. des Stickstoffs, bei den Analysen organischer Körper Anwendung erleidet. Heisses salmiakhaltiges Wasser löst das Ammonium-Platinchlorid reichlicher als reines Wasser; eine so bereitete Lösung verplatinirt Kupfer und Messing in wenig Secunden, wenn man sie in derselben kocht (Böttger, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 47, S. 344). Concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst das Doppelchlorid farblos auf, aus der Lösung scheidet Alkohol eine weisse harzige Masse aus, welche, nach Gerhardt, das Chlorid einer der von Gros und Reiset entdeckten ähnlichen Platinbase ist (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 73, S. 223; siehe unten: Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür. — Clauss bei Platinchlorid).

Natriumplatinchlorid krystallisirt mit 6 At. Wasser in schönen durchsichtigen hellgelben Prismen, ist also: $Na Cl, Pt Cl_2 + 6 HO$. Sowohl Wasser als Weingeist lösen dies Salz leicht auf. Die alkoholische Auflösung desselben wird unter Umständen zweckmässiger anstatt der Auflösung des Platinchlorids bei der Bestimmung des Kalis benutzt.

v. Bonsdorff hat noch eine grosse Reihe von Verbindungen des Platinchlorids mit anderen Chloriden dargestellt, welche sämmtlich aus einem und einem Aequivalente der beiden Chloride bestehen. Das Bariumsalz enthält 4 Aeq. Wasser; das Strontiumsalz 8 Aeq. Wasser, beide krystallisiren in gelben Prismen. Das Calciumsalz, welches ebenfalls 8 Aeq. Wasser enthält, krystallisirt schwierig. Das Magnesium-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Platinchlorid sind isomorph und sämmtlich nach der Formel: $R Cl, Pt Cl_2 + 6 HO$ zusammengesetzt.

Platinchlorid-Ammoniak. Diese von Kane dargestellte Verbindung ist nicht leicht zu erhalten, weil bei der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Platinchlorid, wie zu erkennen, leicht zugleich Platinsalmiak sich bildet. Um sie zu bereiten, muss die Chloridlösung so stark verdünnt sein, dass das Doppelchlorid gelöst bleiben kann, man muss ferner verdünntes Ammoniak anwenden und endlich einen Ueberschuss von Ammoniak vermeiden. Die so resultirende Verbindung ist blassgelb und entspricht der Formel: $Pt Cl_2 H_3 N$.

Setzt man zu einer siedenden Auflösung von Platinchlorid Ammoniak im Ueberschuss und fährt man dann mit dem Sieden fort, so nimmt der entstandene Niederschlag eine eigenthümliche blassrothe Farbe an,

er besteht dann aus einer Verbindung von Platinchlorid-Ammoniak mit Platinsalmiak: $AmCl, PtCl_2 + PtCl_2, H_3N + 4HO$ (Berzelius' Jahresbericht Bd. 24, S. 239). Auch von Clauss ist die Wirkung des Ammoniaks auf Platinchlorid untersucht (Journ. für prakt. Chemie Bd. 31, S. 488). Siehe ferner oben: Ammonium-Platinchlorid.

Platinbromid: $PtBr_2$. — Die Auflösung des Platins in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure enthält Platinbromid. Sie ist rothbraun und giebt beim Verdampfen eine braune krystallinische zerfliessliche Salzmasse.

Mit den positiven Bromüren verbindet sich das Platinbromid zu Doppelbromiden, welche roth sind und in Rücksicht auf Zusammensetzung und Löslichkeit den entsprechenden Doppelchloriden gleichen. Sie sind ebenfalls vorzugsweise durch v. Bonsdorff dargestellt und analysirt worden.

Das Kalium-Platinbromid, $KaBr, PtBr_2$, tritt als cochenillerother krystallinischer Niederschlag oder in kleinen rothen Krystallen auf; das Natrium-Platinbromid, $NaBr, PtBr_2 + 6HO$, bildet dunkelrothe luftbeständige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Prismen.

Platinjodür: PtJ. — Man erhält dasselbe durch viertelstündiges Kochen des Platinchlorürs (S. 823) mit einer etwas concentrirten Lösung von Jodkalium. Es ist ein kohlenschwarzes, in Wasser, Weingeist und Säuren unlösliches Pulver, das beim Erhitzen das Jod entlässt (Lassaigne).

Platinjodid: PtJ_2. — Wird eine möglichst neutrale Auflösung von Platinchlorid mit einer Auflösung von Jodkalium vermischt, so entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erwärmen Platinjodid ablagert. Dasselbe ist schwarz, bisweilen krystallinisch, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird beim Erhitzen zersetzt, mit Zurücklassung von Platin. Mit den alkalischen Jodüren giebt es krystallisirbare Doppeljodide, welche bleigrau oder schwarz sind, und den analogen Doppelchloriden entsprechen. Das Kalium-Platinjodid, KaJ, PtJ_2, ist leicht löslich in Wasser, nicht oder wenig löslich in Weingeist. — Aus der Auflösung des Platinjodids in Jodwasserstoffsäure schiessen beim Verdampfen im Vacuo rothschwarze metallglänzende Nadeln an, HJ, PtJ_2 (sogenanntes saures Jodid), welche schon durch viel Wasser allmälig in die näheren Bestandtheile zerlegt werden.

Platinfluorid, $PtFl_2$, wird nach Berzelius erhalten, wenn man in eine Auflösung von Platinchlorid so lange von einer Fluorkaliumlösung tröpfelt, als sich noch Kalium-Platinchlorid ausscheidet, das Filtrat eindampft, aus dem Rückstande durch Alkohol das Platinfluorid auszieht, und die Lösung mit Wasser vermischt wieder eindampft. Es bleibt als nicht krystallinische gelbe Masse zurück, die beim Erwärmen dunkel wird und dann beim Behandeln mit Wasser ein braunes basisches Salz

hinterlässt. Berzelius giebt an, dass es mit den alkalischen Fluorüren nicht krystallisirende Doppelsalze gebe.

Kiesel-Platinfluorid, durch Auflösen von Platinoxydhydrat in Kieselflusssäure zu erhalten, ist ein gelbbraunes nicht krystallisirende Salz, das zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, welche beim Behandeln mit Wasser basisches Salz zurücklässt (Berzelius).

Platinrhodanid. — Weder das Platinrhodanid noch das Platinrhodanür sind im freien Zustande gekannt, wohl aber in Verbindung mit anderen Rhodaniden. Diese Verbindungen sind von Bucton untersucht (Pharm. Centralbl. 1854, S. 545).

Kalium-Platinrhodanid: $KaRn, PtRn_2$. — Giebt man zu einer kalten Lösung von Rhodankalium Platinchloridlösung, so fällt Kaliumplatinchlorid nieder. Nimmt man aber die Lösung des Rhodankaliums heiss (70 bis 80° C.), so entsteht kein Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt eine tiefrothe Farbe an und ihre Temperatur erhöht sich. Beim Erkalten scheidet sich dann Kalium-Platinrhodanid in prachtvollen Krystallen aus. Die Ausbeute ist indess gering und das Product wird durch eine braune Substanz verunreinigt, ein Zersetzungsproduct durch Wirkung der freien Säure.

Am besten bereitet man das Doppelrhodanid durch Auflösen von 4 Thln. Kaliumplatinchlorid in einer concentrirten heissen, indess nicht siedenden Lösung von 5 Thln. wasserfreiem Rhodankalium. Es scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Lösung in grossen sechsseitigen, rothen und goldfarbenen Tafeln aus, die man aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man muss dabei eine Vorrichtung anwenden, welche die Lösung auf dem Filter heiss erhält. — Clauss erhielt das Doppelrhodanid durch Auflösen von Platinsalmiak in einer heissen Lösung von Rhodankalium.

Das Kalium-Platinrhodanid krystallisirt 3- und 1axig. Es löst sich in heissem Wasser und siedendem Alkohol weit leichter als in kaltem. Seine Farbe ist so intensiv, dass ein Tropfen der gesättigten Lösung mehrere Pfunde Wasser gelb färbt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine blutrothe Färbung. Kali verwandelt das Salz in eine rothe Gallerte. Durch Säuren wird es leicht zerlegt. Bei Rothglühhitze wird es zersetzt, an der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs.

Durch Wechselzersetzung lassen sich aus dem Kalium-Platinrhodanid und anderen Salzen analoge Doppelrhodanide darstellen.

Quecksilberrhodanür-Platinrhodanid, $Hg_2 Rn, PtRn_2$, ist ein orangegelber Niederschlag. — Silber-Platinrhodanid, $Ag Rn, PtRn_2$, tritt in tief orangegelben Flocken auf. Giebt vor dem Löthrohr ein Korn von Platinsilber. — Blei-Platinrhodanid, $PbRn, PtRn_2$, krystallisirt in prachtvollen, goldfarbenen, sechsseitigen Tafeln, weniger löslich in Wasser als in Alkohol; mit basisch essigsaurem Bleioxyd kann ein basisches Salz erhalten werden: $PbRn, PtRn_2 + PbO$. — Eisen-

rhodanür-Platinrhodanid, FeRn, PtRn$_2$, scheidet sich in schwarzen krystallinischen Körnern aus. — Barium-Platinrhodanid, BaRn. PtRn$_2$, krystallisirt in tief rothen, langen platten Prismen. Man verdampft zur Darstellung derselben die gemischten Lösungen von Kalium-Platinrhodanid und Chlorbarium zur Trockne und zieht das Salz mit Alkohol aus. — Ammonium-Platinrhodanid, AmRn, PtRn$_2$, krystallisirt in carminrothen hexagonalen Prismen. Man erhält das Salz durch Auflösen von 1 Thl. schwefelsaurem Ammon in einer siedenden Lösung von 3$^1/_2$ Thln. Kalium-Platinrhodanid, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Auf gleiche Weise ist das Natriumsalz darzustellen.

Wasserstoff-Platinrhodanid (saures Platinrhodanid, Platirhodanwasserstoffsäure) bleibt in Lösung, wenn man aus einer concentrirten Lösung von Blei-Platinrhodanid das Blei durch Schwefelsäure fällt. Die Lösung ist schön roth, schmeckt scharf und sauer, entwickelt aus kohlensaurem Alkali Kohlensäure, löst Zink unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines gelben Körpers. Beim Eindampfen der Lösung wird es zersetzt.

Kalium-Platinrhodanür, KaRn, PtRn. — Wenn man Kalium-Platinchlorür, welches man durch Auflösen von Platinchlorür in Salzsäure und Neutralisiren dieser Lösung mit Kali erhält, in einer heissen Lösung von Rhodankalium löst, so krystallisirt das Doppelrhodanür in kleinen, nadelförmigen, rothen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol. Die Lösung ist orangegelb. Sie fällt Silbersalze purpurschwarz, Kupfersalze gelb, essigsaures Bleioxyd gelb.

Wasserstoff-Platinrhodanür (saures Platinrhodanür, Platorhodanwasserstoffsäure) wird am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhalten. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen.

Von der Wirkung des Ammoniaks auf Kalium-Platinrhodanid wird später die Rede sein.

Die Verbindungen des Cyans mit Platin sind von hohem Interesse wegen der schönen Doppelverbindungen, welche dieselben liefern. Nur das dem Chlorür entsprechende Cyanür, PtCy, ist im isolirten Zustande dargestellt; auf die Existenz eines Sesquicyanürs, Pt$_2$Cy$_3$ und des Cyanids, PtCy$_2$, wird aus Verbindungen geschlossen. Gmelin (dessen Handbuch), Döbereiner (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 17, S. 218), Knop (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 44, S. 111). Knop und Schnedermann (Journ. für prakt. Chem. Bd. 37, S. 461) und Quadrat (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 63, S. 164, Bd. 65. S. 249, Bd. 70, S. 300) haben sich mit diesen Verbindungen beschäftigt.

Platincyanür: PtCy. — Das Platincyanür ist zuerst von Döbereiner dargestellt, durch Erhitzen von Quecksilbercyanid-Platincya-

nür (siehe dies) bei Ausschluss der Luft in einer Retorte. Knop und Schnedermann erhielten es durch Erhitzen eines Gemenges aus trocknem Kalium-Platincyanür und Quecksilberchlorid in einer Retorte, Ausziehen des Chlorkaliums mit Wasser aus dem Rückstande, einem Gemenge von Chlorkalium, Platincyanür und Quecksilberchlorür, und Entfernung des letzteren durch Sublimation. Auf die erste oder die andere Weise bereitet, ist das Platincyanür grünlich gelb, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Zurücklassung von metallischem Platin.

Durch Zersetzung des Kalium-Platincyanürs — man kann die Mutterlauge von der Bereitung des Salzes nehmen — mittelst Schwefelsäure resultirt das Platincyanür in einem Zustande, wo es, vor dem Trocknen, sowohl von Ammoniak als auch von Cyanammonium und Cyankalium gelöst wird. Man giebt zu der concentrirten wässerigen Lösung des Salzes concentrirte Schwefelsäure, so dass starke Erhitzung stattfindet, und kocht die Masse ein, oder man löst das Salz in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Lösung bis zum Sieden, verdünnt dann mit Wasser und sammelt das ausgeschiedene Cyanür auf einem Filter. Es ist, so dargestellt, in feuchtem Zustande schleimig, schwefelgelb, nach dem Trocknen stellt es eine dunkelrothbraune Masse von glasigem Bruche dar, die durch Zerreiben ein schwefelgelbes Pulver giebt. Es enthält stets eine geringe Menge Alkali, weshalb der Glührückstand alkalisch reagirt.

Gerhardt hält das Platincyanür für Platincyanürcyanid: $2\,PtCy, PtCy_2$, und sagt, dass es zum Kalium-Platincyanür in derselben Beziehung stehe, wie das Berlinerblau zu dem Kalium-Eisencyanür. Er giebt ihm, von der Ansicht ausgehend, dass das Platin zwei verschiedene Aequivalente habe, nämlich das gewöhnliche Aequivalent (Pt = Platinosum) und ein nur halb so grosses (pt = Platinicum), die Formel: pt Cy, Pt Cy, welche der Formel Ka Cy, Pt Cy entspricht (Pharm. Centralbl. 1850, S. 471).

Das Platincyanür geht mit anderen Cyanüren Verbindungen ein, von denen die mit den Cyanüren der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, so wie mit Cyanwasserstoff, in Wasser löslich sind und in Krystallen anschiessen, welche herrlichen Dichroismus zeigen. Diese Verbindungen reihen sich den Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanüren an, insofern Säuren aus denselben nicht ohne Weiteres Cyanwasserstoffsäure entwickeln, und das Platin darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt wird. So wie daher die Ansichten darüber getheilt sind, ob man die Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanüren als wirkliche Doppelcyanüre betrachten müsse, oder ob man nicht vielmehr das Eisen in denselben mit dem Cyan, oder den Elementen desselben, zu einem neuen Radicale, dem Ferrocyan, verbunden denken müsse, so sind auch die Ansichten darüber getheilt, ob man die Verbindungen des Platincyanürs mit anderen Cyanüren als Doppelcyanüre zu betrachten habe, oder ob man darin ein platinhaltiges Radical (*Halogen*) das

Platinocyan oder Platocyan, anzunehmen habe. Die Verbindung des Platincyanürs mit Cyankalium ist hiernach entweder Kalium-Platincyanür, Ka Cy, Pt Cy, oder Platinocyankalium (Kaliumplatinocyanür), Ka Cpty, in welcher Formel: Cpty $= Cy_2 Pt = C_4 N_2 Pt$. So bei allen ähnlichen Verbindungen und auch bei den Verbindungen des Platinsesquicyanürs und des Platincyanids, in denen dann natürlich andere Radicale zu denken sind.

Kalium-Platincyanür. Krystallisirt: Ka Cy, Pt Cy + 3 HO. — Das interessante Salz ist zuerst von L. Gmelin dargestellt worden und wird deshalb wohl noch das Gmelin'sche Kalisalz genannt. Zur Bereitung desselben erhitzt man gleiche Theile Blutlaugensalz und Platinschwamm in einem Porzellantiegel bis zum schwachen Glühen, zieht die schwarze, halb geflossene Masse mit Wasser aus, dampft das Filtrat in gelinder Wärme ein, giesst die warme Flüssigkeit von den etwa gebildeten Krystallen des unzersetzt gebliebenen Blutlaugensalzes ab, lässt sie dann zum Krystallisiren des Salzes erkalten und reinigt das Salz durch Auspressen und Umkrystallisiren von Blutlaugensalz und Cyankalium. Quadrat empfiehlt: den Wasserauszug der Schmelze mit Weingeist zu versetzen, um das vorhandene Blutlaugensalz zu scheiden und das Filtrat dann zur Krystallisation zu verdampfen.

Nach Knop bereitet man das Salz sicherer mit Hülfe von Platinchlorür. Man übergiesst das Platinchlorür in einer Schale mit heissem Wasser und fügt so lange Cyankalium hinzu, bis Alles zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst ist, welche man dann zur Krystallisation verdampft. Aus der Mutterlauge scheidet man das Platincyanür wie oben Seite 831 angegeben ist, löst dies durch Cyankalium und erhält so eine neue Quantität Salz. Durch Umkrystallisiren lassen sich leicht schöne und grosse Krystalle erhalten (siehe unten Quadrat).

Meillet tropft eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid in eine ebenfalls concentrirte Lösung von Cyankalium und erhitzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder löst. Das Platinchlorid wird durch das Cyan zu Chlorür reducirt, weshalb kohlensaures Ammoniak und Stickstoffgas unter Aufbrausen weggehen. Beim Erkalten schiesst das Salz an.

Clauss schmilzt 1 Thl. Platinsalmiak und $2^1/_2$ Thle. zerriebenes Cyankalium in einem Porzellantiegel über der Spiritusflamme zusammen, löst die Schmelze in $2^1/_2$ Thln. siedenden Wassers, filtrirt und lässt erkalten, wo dann das Salz krystallisirt.

Kocht man eine Lösung des Kalium-Platincyanürs: $Ka_6 Pt_5 Cy_{11}$ (siehe unten), längere Zeit, so giebt dieselbe beim Krystallisiren ein Salz, das reicher ist an Platin, und durch wiederholtes Kochen und Umkrystallisiren resultirt endlich das Gmelin'sche Salz: KaCy, PtCy (Quadrat).

Das Kalium-Platincyanür bildet lange Nadeln oder stärkere rhombische Säulen. Bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte erscheint es gelb, bei mehr nach der Richtung der Axe fallendem Lichte lebhaft blau (Gmelin). An der Luft verwittern die Kry-

stalle schnell, sie werden undurchsichtig und rosenroth; bei 100° C. verlieren sie alles Wasser; bei lebhafter Glühhitze wird das Salz zersetzt. Heisses Wasser löst es reichlich, aus der Lösung schiesst es beim Erkalten an. Kalte Schwefelsäure löst es ohne Entwickelung von Blausäure, beim Erhitzen damit scheidet sich Platincyanür aus (S. 831). Die Lösung des Salzes fällt Kupferoxydsalze grünblau, salpetersaures Quecksilberoxydul smalteblau, Eisenoxydulsalze blauweiss, Wismuth-, Zinkoxyd- und Zinn-Salze weiss.

Ammonium-Platincyanür. — Man erhält das Salz, nach Knop und Schnedermann, durch Auflösen von hydratischem Platincyanür in Cyanammonium (mit Blausäure gesättigte Ammoniakflüssigkeit). Es gleicht dem Gmelin'schen Salze, ist farblos, mit ausgezeichnetem blauen Schimmer. Die Krystalle erscheinen stets als lange nadelförmige Prismen, sie färben sich an der Luft gelb. Der Wassergehalt konnte nicht bestimmt werden, es ist indess wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung völlig mit der des Kaliumsalzes correspondirt. Eine geringe Menge Kaliumsalz, welche durch das Platincyanür hineinkommt, lässt sich schwierig oder nicht davon trennen. — Quadrat erhielt das Salz durch Auflösen von Kalium-Platincyanür und schwefelsaurem Ammon in Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol. Es krystallisirt aus der heissen Lösung in farblosen Krystallen, die aus der Flüssigkeit genommen sich gelb färben, in einer ammoniakalischen Atmosphäre wieder farblos werden.

Kupfercyanid-Platincyanür: CuCy, PtCy. — Das Doppelcyanür wird durch Wechselzersetzung der Lösungen von Kalium-Platincyanür und schwefelsaurem Kupferoxyd als hellgrüner Niederschlag erhalten. Es löst sich in Ammoniakflüssigkeit und diese Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen blaue Krystalle. Wurde die Kupferverbindung frisch dargestellt angewandt, so sind diese Krystalle gross lasurblau; wird sie trocken genommen, so resultiren feine, nadelförmige, kornblumenblaue Krystalle. Jene sind eine ammoniakreichere, diese eine ammoniakärmere Verbindung (Quadrat). Das Kupfercyanid-Platincyanür dient zur Darstellung analoger Salze.

Natrium-Platincyanür. — Man erhält das Salz durch Kochen von überschüssigem Kupfercyanid-Platincyanür mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Abdampfen des Filtrats. Es schiesst in grossen, farblosen Krystallen an, deren Spaltungsflächen starken Glasglanz zeigen. Es ist in Wasser und Alkohol löslich (Quadrat).

Barium-Platincyanür. — Zur Darstellung des Salzes wird Kupfercyanid-Platincyanür mit Aetzbaryt und Wasser gekocht, aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Kohlensäuregas gefällt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampft. Das Salz krystallisirt in tief citronengelben, durchsichtigen sechsseitigen Prismen, welche auf der Prismafläche violettblau schillern, in der Axenrichtung licht gelbgrün er-

scheinen. Sie werden bei 140° C. orangefarben, bräunlich, dann grünlich und zuletzt weiss. Heisses Wasser löst sie reichlicher als kaltes.

Calcium-Platincyanür wird aus dem Kupfersalz mittelst Kalk erhalten. Es krystallisirt in dünnen Nadeln, welche wie das Barytsalz Trichroismus zeigen, nämlich citrongelb und zeisiggrün bei durchfallendem Lichte, bläulich demantglänzend im auffallenden Lichte erscheinen. Die Krystalle werden bei 100° C. erst rothbraun, dann blau, bei 160° C. gelb. — Eine Verbindung von Calcium-Platincyanür mit Chlorcalcium krystallisirt beim Verdampfen der gemischten Lösungen der beiden Salze in glänzenden sechsseitigen Prismen, welche Trichroismus zeigen (Quadrat).

Magnesium-Platincyanür. — Das Salz lässt sich, nach Quadrat, wie die beiden vorhergehenden Salze durch Kochen von Kupfercyanid-Platincyanür mit gebrannter Magnesia und Wasser darstellen. Es wird auch durch Neutralisation von Wasserstoff-Platincyanür (siehe dies) mit *Magnesia alba* und Abdampfen der Lösung erhalten, und resultirt, nach Quadrat, auch auf demselben Wege, welcher zu dem Salze: $Mg_6\,Pt_5\,Cy_{11}$ führt (muss man die Lösung länger kochen?). Die Krystalle, deren Wassergehalt 12,2 Proc. betrug, sind bald ungefärbt, bald schwefelgelb, bald fleischroth. Aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung wurden blutrothe Krystalle erhalten.

Quecksilbercyanid-Platincyanür: HgCy, PtCy. — Es ist oben (S. 833) gesagt worden, dass das Kalium-Platincyanür in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls einen smalteblauen Niederschlag hervorbringt. Behandelt man diesen Niederschlag anhaltend mit kaltem Wasser, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder mit heissem Wasser, so wird er farblos und es geht salpetersaures Quecksilberoxydul in Lösung. Die farblose Verbindung ist das Quecksilbercyanid-Platincyanür, die blaue Verbindung ist eine Verbindung von diesem mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Uebergiesst man daher die weisse Verbindung mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so wird sie blau (Döbereiner, Pogg. Annal. Bd. 37, S. 545. Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 17, S. 250; auch Quadrat, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 63, S. 183, indem die daselbst beschriebenen Verbindungen wahrscheinlich mit den oben erwähnten identisch sind). Das Quecksilbercyanid-Platincyanür hinterlässt beim Erhitzen Platincyanür (S. 830) und giebt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, Wasserstoff-Platincyanür, die Platincyanwasserstoffsäure.

Wasserstoff-Platincyanür: HCy, PtCy (saures Platincyanür, Platincyanwasserstoffsäure: H Cpty). Diese, von Döbereiner entdeckte Verbindung bildet sich, wenn man Quecksilbercyanid-Platincyanür (siehe dies) in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit leitet:

$$HgCy, PtCy \text{ und } HS \text{ geben } HCy, PtCy \text{ und } HgS.$$

Die Verbindung bleibt in Lösung und schiesst aus der Lösung,

beim Verdunsten, in sternförmig vereinigten Nadeln an, welche bald Goldglanz, bald Kupferglanz zeigen, bald blauschwarz sind, an feuchter Luft zerfliessen, sich auch in Alkohol und Aether lösen und stark sauer reagiren. Die farblose alkoholische Lösung hinterlässt beim Erhitzen auf Glas einen schönen Platinspiegel. Die Verbindung absorbirt Ammoniak und wird dadurch gelb; sie ist, nach Quadrat, ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak. Durch Schwefelsäure wird sie in der Wärme zersetzt, es entweicht Blausäure und es scheidet sich Platincyanür aus. Bei 100° C. wird sie gelb, rothgelb, zuletzt weiss. Mit Basen neutralisirt giebt die Verbindung correspondirende, also dem Gmelin'schen Salze entsprechende Salze; sie treibt die Kohlensäure aus den Kohlensäure-Salzen aus.

Quadrat erhielt dieselbe Verbindung durch Zersetzung eines unten zu erwähnenden Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff, indem die dadurch abgeschiedene Verbindung: $H_6Pt_5Cy_{11}$ in $HCy, PtCy$ und HCy zerfällt:

$$H_6Pt_5Cy_{11} \text{ giebt } 5(HCy, PtCy) \text{ und } HCy.$$

Knop und Schnedermann haben eine Reihe von Verbindungen dargestellt, deren Zusammensetzung durch die Formel: $MCy, PtCy + H_3N$ ausgedrückt wird, in welcher M eines von den Metallen bezeichnet, deren Oxydhydrate in Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammon löslich sind. Diese Verbindungen entstehen, wenn man die Lösung des Gmelin'schen Salzes oder von Kalium-Platinsesquicyanür (siehe dies) mit einer Lösung der Metalloxydhydrate in Ammoniak oder, was im Allgemeinen besser sein dürfte, mit der ammoniakalischen Lösung eines Salzes dieser Metalloxyde versetzt. Sie können wahrscheinlich mit und ohne Krystallwasser existiren. Kupfercyanür-, Platincyanür-Ammoniak scheidet sich z. B. aus den gemischten Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd in Ammoniak und von Kalium-Platinsesquicyanür in Wasser nach einigen Stunden in dunkelblauen Nadeln aus, der Formel: $CuCy, PtCy + H_3N + HO$ entsprechend. — Die Silber-, Zink-, Nickel-, Kobalt-Verbindungen sind auf ähnliche Weise dargestellt worden.

Kalium-Platinsesquicyanür. Krystallisirt: $2(KaCy) + Pt_2Cy_3 + 5HO$ ($+ 6HO$, Gerhardt). — Dies Salz ist von Knop entdeckt. Zur Darstellung desselben wird im Allgemeinen operirt, wie zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes aus dem gelben. Man leitet Chlorgas durch eine warm gesättigte Auflösung von Kalium-Platincyanür. Sehr bald bilden sich feine kupferrothe Nadeln des Kalium-Platinsesquicyanürs, deren Menge so zunimmt, dass endlich die Flüssigkeit zu einem kupferrothen Magma erstarrt. Man unterbricht dann die Operation, bringt die Masse auf ein Filter, befördert das Abtropfen der Mutterlauge durch Rütteln und Drücken und presst zuletzt zwischen Fliesspapier aus.

Wegen der Leichtlöslichkeit kann man das Salz nicht mit Wasser auswaschen, und Weingeist kann nicht dazu genommen werden, weil

er die Mutterlauge fällt. Um es vollständig rein zu erhalten, wird es wiederholt aus sehr kleinen Mengen Wasser umkrystallisirt, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, zur Zersetzung von anhängendem cyansaurem oder kohlensaurem Kali, welche in der Wärme das Sesquicyanür in Cyanür zurückführen würden (Knop a. a. O.).

Das Kalium-Platinsesquicyanür gehört zu den schönsten Salzen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Es bildet feine Prismen mit kupferrothem Metallglanze, die unter dem Mikroskope und im Sonnenlichte durchscheinend sind. Wasser löst das Salz sehr leicht, die Lösung ist farblos, und man hat daher beim Verdunsten derselben die ungewöhnliche Erscheinung, aus einer farblosen Flüssigkeit einen metallglänzenden rothen Körper sich ausscheiden zu sehen. Alkohol löst es nicht. Die wässerige Lösung fällt Kupferoxyd-Salze grünlich weiss, Silber- und Quecksilberoxyd-Salze weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul dunkelblau. Beim Erwärmen wird das Salz sehr leicht zersetzt; selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo, über Schwefelsäure, wo es Krystallwasser verliert, beginnt schon Zersetzung, so dass es dann nicht mehr in Wasser völlig löslich ist. Mit Salmiak erhitzt, bleibt ein Gemenge von Platin und Chlorkalium. Berzelius schreibt die Formel für das Salz: (KaCy, PtCy) + $(KaCy, PtCy_2)$, nach welcher es eine Verbindung von Kalium-Platincyanür und Kalium-Platincyanid ist, und Gmelin (Handbuch) hält es für wahrscheinlich, dass das Salz Kalium-Platincyanid sei, der Formel: $KaCy, PtCy_2 + 3HO$ entsprechend.

Ammonium-Platinsesquicyanür. — Das Salz wird durch Einwirkung von Chlor auf das Ammonium-Platincyanür erhalten, wie das Kaliumsalz. Die Krystalle haben neben dem Kupferglanze einen Stich ins Olivengrüne und gleichen im Allgemeinen dem Kaliumsalze (Knop und Schnedermann).

Chlorkalium-Platincyanid: $KaCl, PtCy_2 + 2HO$. — Man erhält dies Salz, wenn man Kalium-Platinsesquicyanür (das vorige Salz) in bis fast zum Sieden erhitztem Königswasser auflöst und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Krystallisation befördert. Es schiessen gleichzeitig Kochsalzkrystalle an, von denen sich die Krystalle unseres Salzes leicht durch Auslesen trennen lassen. Umkrystallisirt erhält man die Krystalle farblos, und im Winter leicht von der Grösse eines Kubikzolls. Das Salz verwittert schnell, löst sich in Wasser leicht, auch in erwärmtem Weingeist. Durch reducirende Mittel lässt sich das Cyanid in dem Salze leicht in Sesquicyanür und Cyanür zurückführen, so z. B., wenn man schweflige Säure in eine Auflösung des Salzes leitet, wonach beim freiwilligen Verdampfen die kupferrothen Krystalle des Sesquicyanür-Salzes sich bilden, unter denen auch die stahlblau schillernden des Gmelin'schen Salzes zu bemerken sind. Ammoniak und Zink wirken ebenfalls reducirend (Knop und Schnedermann a. a. O. S. 463).

Chlorammonium-Platincyanid lässt sich wie das vorige Salz darstellen (Knop und Schnedermann).

Bernard Quadrat beschreibt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 63, S. 164 ff.) eine Reihe von Cyanplatinverbindungen, deren Zusammensetzung höchst auffallend erscheint, nämlich, abgesehen von dem Wassergehalte, durch die empirische Formel: $M_6 Pt_5 Cy_{11}$, ausgedrückt wird, in welcher Formel M ein Metall, z. B. Kalium, Natrium, Kupfer u. s. w., bedeutet. Das lösliche Kaliumsalz ist z. B.: $Ka_6 Pt_5 Cy_{11}$, die unlösliche Kupferbindung: $Cu_6 Pt_5 Cy_{11}$. Schreibt man diese Formel: $6 MCy + 5 PtCy$, so erscheinen diese Verbindungen als Verbindungen von 6 Aeq. eines positiveren Metallcyanürs mit 5 Aeq. Platincyanür. In diesen Verbindungen wird aber eben so wenig wie in dem Gmelin'schen Kaliumsalze (S. 831) und den entsprechenden Verbindungen das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien auf dasselbe angezeigt. Behandelt man z. B. die in Wasser suspendirte Kupferverbindung: $Cu_6 Pt_5 Cy_{11}$ mit Schwefelwasserstoffgas, so wird nur das Kupfer als Schwefelkupfer abgeschieden, es entwickelt sich Blausäure, und die Lösung giebt beim Verdampfen das Wasserstoff-Platincyanür, die Platincyanwasserstoffsäure (S. 835). Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung:

$Cu_6 Pt_5 Cy_{11}$ und $6 HS$ geben: $6 CuS$ und HCy und $5 (HCy, PtCy)$ $(5 HCpty)$.

Quadrat betrachtet deshalb die Verbindungen als Verbindungen von 5 Aeq. Platincyanmetall mit 1 Aeq. Cyanmetall; die Kaliumverbindung z. B. als $KaCy + 5 (KaCpty)$, die Kupferverbindung als $CuCy + 5 (CuCpty)$ u. s. w. Die Existenz der Quadrat'schen Salze ist in Zweifel gezogen (Laurent, Pharm. Centralbl. 1848. S. 424; Gerhardt ebendaselbst 1850, S. 472), und Gmelin führt sie in seinem Handbuche nicht auf. Man kann aber doch kaum glauben, dass eine ganze Reihe von Analysen übereinstimmend falsche Resultate geliefert habe und Quadrat hat die Existenz dieser Classe von Salzen nochmals versichert (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 70, S. 300).

Das Kaliumsalz. Die Vorschrift, welche Quadrat zur Darstellung desselben giebt, ist genau die Vorschrift, welche Knop für die Darstellung des Gmelin'schen Salzes gegeben hat (S. 832). Man löst nämlich Platinchlorür oder Platincyanür in Cyankaliumlösung und bringt die Flüssigkeit durch Abdampfen, wobei sich Blausäure entwickelt, zum Krystallisiren. Quadrat fand, dass das Salz besonders schön und leicht krystallisirt, wenn das Cyankalium im Ueberschuss vorhanden ist, und dieser Ueberschuss veranlasst die Bildung desselben, verursacht, dass nicht das Gmelin'sche Salz entsteht (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 70, S. 301).

Das Salz bildet dünne lange Prismen, ist dem Gmelin'schen Salze im Aeusseren ganz ähnlich, zeigt nur nicht den Stich ins Grüne, welchen dies, nach Quadrat, zeigen soll. Auch das chemische Verhalten stimmt mit dem des Gmelin'schen Salzes völlig überein. Die Formel ist, nach Quadrat, $Ka_6 Pt_5 Cy_{11} + 21 HO = KaCy + 5 (KaCpty)$

$+ 21 HO$. Durch anhaltendes Kochen seiner Lösung ändert es sich in das Gmelin'sche Salz um (Seite 832).

Das Ammoniumsalz. Durch wechselseitige Zersetzung aus dem Kaliumsalz und schwefelsaurem Ammon zu erhalten. Die gemischte Lösung der beiden Salze wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher schwefelsaures Kali und überschüssiges schwefelsaures Ammoniak ungelöst lässt, und der Auszug zur Krystallisation verdampft. Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln von starkem Demantglanz, welche eine gelbe Farbe besitzen, die sich ins Lavendelblaue, Violette, selbst Rosenrothe neigt. Wasserfrei: $Am_6 Pt_5 Cy_{11} = Am Cy + 5 (Am Cpty)$.

Das Kupfersalz: $Cu_6 Pt_5 Cy_{11}$ oder $Cu Cy + 5 (Cu Cpty)$. Giebt man zu einer Auflösung des Kalisalzes eine Auflösung von Kupfervitriol im Uebermaasse, so fällt das correspondirende Kupfersalz als lichtgrüner Niederschlag nieder, der sich sehr gut auswaschen lässt. Weder Wasser, noch Salzsäure, noch verdünnte Salpetersäure wirken darauf. Starke Basen scheiden Kupferoxyd ab, indem sie an dessen Stelle treten. Dies ist der Weg zur Darstellung anderer analoger Salze. Ammoniakflüssigkeit löst das Salz, die Lösung liefert lasurblaue Krystalle einer Ammoniak-Verbindung.

Das Natriumsalz. Krystallisirt: $Na_6 Pt_5 Cy_{11} + 28 HO$ oder $Na Cy + 5 (Na Cpty) + 28 HO$. Es wird durch Zersetzung des Kupfersalzes mittelst kohlensauren Natrons dargestellt, wie das dem Gmelin'schen Kaliumsalze entsprechende Natriumsalz (Seite 833). Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen.

Das Bariumsalz: $Ba_6 Pt_5 Cy_{11} + 22 HO$ oder $Ba Cy + 5 (Ba Cpty) + 22 HO$. — Zur Darstellung desselben wird das Kupfersalz mit Aetzbaryt und Wasser gekocht, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Die blassgelben Krystalle zeigen herrliches Farbenspiel, bald ein schönes Blau, bald ein sattes Zeisiggrün.

Das Calciumsalz: $Ca_6 Pt_5 Cy_{11} + 27 HO$ oder $Ca Cy + 5 (Ca Cpty) + 27 HO$ ist wie das Bariumsalz zu erhalten. Es schiesst in gelbgrünen Schuppen an und geht mit Chlorcalcium eine Verbindung ein (S. 834).

Das Magnesiumsalz: $Mg_6 Pt_5 Cy_{11} + 19 HO$ oder $Mg Cy + 5 (Mg Cpty) + 19 HO$. — Durch wechselseitige Zersetzung aus dem Bariumsalze, Calciumsalze oder Kaliumsalze und schwefelsaurer Magnesia zu gewinnen. Man verdampft die gemischte Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit einem Gemisch aus Alkohol und Aether aus, welcher die entstandenen Schwefelsäure-Salze so wie die überschüssige schwefelsaure Magnesia ungelöst lässt.

Das Salz krystallisirt in quadratischen Prismen; dünne Krystalle sind häufig in Rosen gruppirt, die, in allen Richtungen zugleich der Betrachtung dargeboten, die manchfachsten carminrothen Nuancen im durchfallenden Lichte und grüne und blaue metallische Farben im zu-

rückgeworfenen Lichte zeigen. Es ist sehr löslich in Wasser, die Lösung ist farblos, beim Verdampfen sieht man mit Bewunderung die, das prächtige Farbenspiel zeigenden Krystalle sich bilden.

Mit Bleisalzen giebt die Lösung des Quadrat'schen Kaliumsalzes einen gelblichweissen, mit Silbersalzen einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen blauen, mit Eisenchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag.

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür entstehen. (Sogenannte Platinbasen).

Die Behandlung des Platinchlorürs mit Ammoniak bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer grossen Manchfaltigkeit interessanter Verbindungen, mit denen sich vorzüglich Magnus, Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky (Rajewsky) und Gerhardt beschäftigt haben und über deren Constitution sehr verschiedene, zum Theil höchst extravagante Ansichten ausgesprochen worden sind (Magnus, Pogg. Annal. Bd. 14, S. 242; Gros, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 27, S. 241; J. Reiset ebendaselbst Bd. 36, S. 111 und Bd. 52, S. 262. Peyrone ebendaselbst Bd. 51, S. 1 und Bd. 55, S. 205; Raewsky ebendaselbst Bd. 64, S. 309 und Bd. 68, S. 315; Gerhardt ebendaselbst Bd. 76, S. 307 und Journal für prakt. Chemie, Bd. 53, S. 345); siehe auch Berzelius ebendaselbst Bd. 38, S. 358; Clauss, Journal für praktische Chemie, Bd. 63, S. 99; Hoffmann, Handwörterbuch der Chemie (erster Supplementband, Artikel: Basen, organische, S. 465 und 473).

Magnus' grünes Salz. — Giebt man zu einer kochenden Lösung von Platinchlorür in Salzsäure einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne, in Wasser vollkommen unlösliche Krystallnadeln aus, welche, nach Magnus, dem Entdecker, der Formel: $PtCl,H_3N$, entsprechen, und danach als Platinchlorür-Ammoniak erscheinen. Sie gehen unter dem Namen grünes Salz von Magnus.

Weder verdünnte Salzsäure noch verdünnte Schwefelsäure wirken auf diese Verbindung, und Kali entwickelt daraus kein Ammoniak, woraus man schliesst, dass das Ammoniak oder dessen Elemente in einem ungewöhnlichen Verbindungszustande darin enthalten sind. Man hält deshalb die Verbindung nicht für Platinchlorür-Ammoniak, sondern nimmt sie für das Chlorür eines Ammoniums, worin 1 Aeq. Wasserstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Platin, also für Platammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$. Sie kann ebensogut als ein mit Ammoniak gepaartes Pla-

tinchlorür betrachtet werden, als Ammoniak-Platinchlorür: $H_3N^\frown PtCl$ *).

Anstatt der Lösung des reinen Platinchlorürs in Salzsäure kann man zur Darstellung des grünen Salzes die dunkelrothe Flüssigkeit benutzen, welche durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Platinchloridlösung entsteht (Seite 824) und es bildet sich auch, wenn man die sogleich zu erwähnende Verbindung: $PtCl_2\,2\,H_3N$ mit Platinchlorür zusammenbringt, wonach es als eine Verbindung beider erscheint (siehe Reiset's erste und zweite Platinbase).

Reiset's erste Platinbase. — Reiset machte die Entdeckung, dass das grüne Salz von Magnus: $PtCl, H_3N$, wenn es sehr lange mit Ammoniakflüssigkeit gekocht wird, unter bisweiligem Ersetzen derselben, sich völlig löst und dass aus der entstandenen Lösung eine in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindung krystallisirt, welche, bei 110° C. getrocknet, nach der Formel: $PtCl, 2\,H_3N$ oder $PtCl, H_6N_2$ zusammengesetzt ist, welche also doppelt so viel Ammoniak, oder der Elemente desselben enthält, als das Magnus'sche Salz. Sie pflegt wohl Reiset's Platinchlorür-Ammoniak genannt zu werden. Die Krystalle der Verbindung, welche noch 1 Aeq. Wasser enthalten (Reiset a. a. O. Seite 262) sind leicht zerbrechliche Nadeln, vollkommen farblos und durchsichtig, wie Bergkrystall; sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben, ihr Geschmack ist rein salzig. Sie lösen sich nur wenig in Weingeist, nicht in Alkohol. Wird ihre wässerige Lösung mit Platinchlorür zusammengebracht, so entsteht sogleich das grüne Salz von Magnus und zwar wird dies so von ausgezeichneter Schönheit erhalten. Die Verbindung giebt also die Hälfte Ammoniak an das Platinchlorür, $PtCl, 2\,H_3N$ und $PtCl$ geben $2\,(PtCl, H_3N)$ (Peyrone).

Anstatt des grünen Salzes von Magnus kann man sich bei der Darstellung dieser Verbindung natürlich auch der Materialien zur Bereitung desselben, nämlich des Platinchlorürs und der Ammoniakflüssigkeit bedienen und, wie leicht einzusehen, wird es in der Mutterlauge vom Magnus'schen Salze enthalten sein. Unten werden noch mehrere Wege zur Darstellung gezeigt werden.

Reiset war es ebenfalls, welcher zuerst beobachtete, dass bei dem Vermischen einer wässerigen Lösung seiner Chlorverbindung mit der Lösung eines Silbersalzes, z. B. von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd, reines Chlorsilber sich ausscheidet und dass die davon abfiltrirte Flüssigkeit, wenn kein Ueberschuss des Silbersalzes zugegeben

---

*) Wie man für das Wort Natriumoxyd, das kürzere Wort Natron gebraucht und dann für Ammoniumoxyd Ammon sagt (Thl. II, 2. S. 331), so ersetzt man in ähnlicher Weise das Wort Ammoniak, in Verbindungen, durch das Wort Ammin oder Amin, weil das Ammoniak den organischen Basen entspricht, deren Namen man bekanntlich die Endung in gegeben hat (Nicotin, Anilin u. s. w.).

wurde, beim Verdampfen Salze liefert, welche, je nachdem man salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd genommen hat, der Formel:

$$PtO, 2\,H_3N, NO_5$$
$$\text{oder } PtO, 2\,H_3N, SO_3,$$

entsprechen, welche also an der Stelle des Chlors Sauerstoff und ausserdem die Säure des Silbersalzes enthalten. Aus einem Chlorür ist daher ein Sauerstoffsalz entstanden.

Wird das Schwefelsäure-Salz mit concentrirtem Barytwasser vermischt, bis nicht mehr schwefelsaurer Baryt niederfällt, so erhält man die Base dieses Salzes frei in der Flüssigkeit, aus der sie beim Verdampfen krystallisirt.

Die Base ist nach der Formel:

$$PtO, 2\,H_3N, HO$$

zusammengesetzt. Beim Erhitzen der Krystalle entweicht Wasser und es bleibt $PtO, 2\,H_3N$ zurück, also ein Körper, welcher der Chlorverbindung Reiset's analog ist, indem er Sauerstoff anstatt Chlor enthält. Die krystallisirte Base, welche man Reiset's erste Platinbase zu nennen pflegt, ist basischer als Ammoniak, ätzend fast wie Natronhydrat und zieht aus der Luft so schnell Kohlensäure an, dass die Lösung mit gleicher Vorsicht verdampft werden muss, wie die Lösungen der ätzenden Alkalien. Man muss sie über Schwefelsäure zuletzt im Vacuo verdampfen, um sie kohlensäurefrei zu erhalten.

Die Base fällt Metalloxyde aus Salzen, z. B. Silberoxyd aus salpetersaurem Silberoxyd, und kann bei der Trommer'schen Zuckerprobe anstatt Kali benutzt werden. Mit Kali kann sie gekocht werden, ohne dass Ammoniak daraus entwickelt wird. Sie bildet mit allen Säuren Salze, nimmt zur Bildung der neutralen Salze nur 1 Aeq. Säure auf, vermag aber auch zweifach saure Salze zu geben.

Peyrone hat gezeigt, dass die Salze dieser Base direct bei Einwirkung der Säure auf die Reiset'sche Chlorverbindung: $PtCl, 2\,H_3N$ entstehen, dass man also zur Entfernung des Chlors keineswegs des Silbersalzes bedarf. Die einfache Reaction ist, wenn Schwefelsäure als einwirkende Säure gewählt wird, wie folgt:

$$PtCl, 2\,H_3N \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben } PtO, 2\,H_3N, SO_3 \text{ und } HCl;$$

sie stellt also einfach die Zersetzung eines Chlorürs durch Schwefelsäure dar.

Das neutrale Schwefelsäure-Salz schiesst in Quadratoctaëdern an, welche farblos oder gelb sind*). Es löst sich in ohngefähr 60 Thln.

*) Ich muss hier bemerken, dass Peyrone zwei isomere Classen der Salze unserer Base unterscheidet, von denen, nach ihm, die eine Classe aus der Reiset'schen Chlorverbindung, $PtCl, 2\,H_3N$, die andere aus einer von ihm dargestellten, ganz gleich zusammengesetzten und auch sonst völlig gleichen Verbindung erhalten werden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 51, S. 19 u. 24).

siedendem Wasser, nur wenig in kaltem Wasser; Alkohol löst es nicht. — Giebt man zu einer kalten Lösung der Reiset'schen Chlorverbindung Schwefelsäure, so sieht man sogleich eine Menge kleiner glänzender Schuppen niederfallen, die im Aeusseren dem Cholesterin gleichen; sie sind wahrscheinlich ein saures Salz, lassen sich aber nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, von der Flüssigkeit trennen.

Das Salpetersäure-Salz tritt in kleinen Nadeln auf, welche unlöslich sind in Weingeist und welche sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Die Kohlensäure-Salze. Durch Aussetzen der Base an die Luft bildet sich das neutrale Salz: $PtO, 2H_3N, CO_2 + HO$. — Leitet man Kohlensäuregas durch eine Lösung der Base, so fällt ein zweifachsaures Salz als weisses Krystallpulver nieder, der Formel: $PtO, 2H_3N, CO_2 + HO, CO_2$ entsprechend. — Ein anderthalbsaures Salz wird durch Erhitzen der Lösung als weisse Krystallmasse erhal- (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, S, 264).

Das Jodür: $PtJ, 2H_3N$ erhält man durch Zerlegung der siedenden Lösung des Schwefelsäure-Salzes mit Jodbarium. Beim Abkühlen fällt es in perlglänzenden Blättchen nieder.

Das Bromür krystallisirt in Würfeln.

Das Chlorür ist oben ausführlich besprochen. — Durch Einwirkung von Platinchlorid auf das Chlorür erhielt Reiset eine olivengrüne Fällung der Formel: $PtCl_2 + 2(PtCl\,2H_3N)$ entsprechend, also ein Doppelsalz, und dies verwandelte sich durch überschüssiges Platinchlorid in ein anderes rothes Doppelsalz von der Formel: $PtCl_2 + PtCl\,2H_3N$ (a.a.O.S. 266).

Das Cyanür konnte nicht erhalten werden, statt dessen resultirte ein anderes Cyanür, von welchem unten geredet werden soll (siehe Reiset's zweite Platinbase).

Welches ist die Constitution dieser Salze? Man erkennt, dass in den Formeln, wie sie gegeben sind, die Verbindung $Pt\,2H_3N$ als das Radical, das Basyl, erscheint. Die Chlorverbindung ist das Chlorür dieses Radicals, die Sauerstoffsalze sind Verbindungen des Oxyduls des Radicals mit Sauerstoffsäuren. Welche rationelle Constitution hat aber das Radical?

Schreibt man die Formel für das Radical: PtH_6N_2, so erscheint dasselbe als ein ternäres, aus Platin, Wasserstoff und Stickstoff bestehendes Radical. Es ist dann

Beide Classen von Salzen sind sich aber, sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung als auch der Eigenschaften völlig ähnlich, nur sollen die Salze aus der Reiset'schen Base, stets gelb, die der Peyrone'schen Base stets farblos sein. Ich habe keinen Unterschied gemacht und auch Gmelin macht einen solchen nicht (siehe unten Reiset's zweite Platinbase).

das Chlorür	$(PtH_6N_2)Cl$
die wasserfreie Base	$(PtH_6N_2)O$
die krystallisirte Base (Hydrat)	$(PtH_6N_2)O, HO$
das Schwefelsäure-Salz . . .	$(PtH_6N_2)O, SO_3$ u. s. w.

Man hat nun aber von jeher dahin getrachtet, das Radical als ein dem Ammonium analoges Radical erscheinen zu lassen oder, was ziemlich dasselbe ist, getrachtet, die basische Beschaffenheit der Base von Ammoniak abzuleiten.

Nachdem die Ansicht von der Existenz gepaarter Verbindungen zur Geltung gekommen war, wurde, nach Berzelius, unser Radical als ein mit Platinamidür (Amidplatin): PtH_2N gepaartes Ammonium betrachtet als: $PtH_2N^\frown H_4N$, das ist: $PtH_2N^\frown Am$. Es ist, wie man sieht:

$$Pt\,2H_3N = PtH_2N^\frown H_4N.$$

Die Verbindungen erhalten dann die folgenden Formeln:

das Chlorür	$PtH_2N^\frown AmCl$
die wasserfreie Base . . .	$PtH_2N^\frown AmO$
die krystallisirte Base . . .	$PtH_2N^\frown AmO, HO$
das Schwefelsäure-Salz . .	$PtH_2N^\frown AmO, SO_3$ u. s. w.

Nach Hoffmann lässt sich das Radical als ein Ammonium betrachten, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Platin, ein zweites Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Ammonium selbst vertreten ist, also als Ammonioplatammonium: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}N$. Man hat dann:

Chlorür	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$
krystallisirte Base . .	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NO, HO$
Schwefelsäure-Salze .	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NO, SO_3$ u. s. f.

Diese Ansicht hat viel Anklang gefunden und sie schien eine Zeit lang die Constitution unseres Radicals und der ähnlichen, Palladium und Iridium enthaltenden Radicale wirklich auszudrücken. Seitdem aber Clauss Rhodium- und Iridium-Basen erhalten hat, welche auf 1 Aeq. Sesquioxyd der Metalle 5 Aeq. Ammoniak oder die Elemente desselben enthalten, z. B. $Rh_2O_3, 5H_3N$, wird diese Ansicht einen schweren Stand haben, da die Radicale dieser neuen Basen sich nicht ungezwungen der Ammoniumtheorie anbequemen werden (Journal für praktische Chemie, Bd. 63, S. 107).

Eine andere Ansicht über die Constitution unserer Verbindungen ist von Gerhardt ausgesprochen worden. Man muss sich dabei erinnern, dass Gerhardt, wie die französischen Chemiker, nicht von Ammoniumsalzen, sondern Ammoniaksalzen redet, dass z. B. der Salmiak von ihm nicht als Chlorammonium, sondern als salzsaures Ammoniak betrachtet wird, dass also Ammoniak die Base des Salzes ist. Gerhardt nimmt in den Verbindungen eine dem Ammoniak gleichende Base: $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2$ an, entstanden dadurch, dass 2 Aeq. Ammoniak, $2\,H_3N$, unter Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Platin, zu einem Aequivalent sich vereinigt haben. Er nennt diese Base Diplatosammin; bezeichnender wäre der Name Platodiammin.

Die Verbindungen erhalten dann die folgenden Namen und Formeln:

das Chlorür: salzsaures Diplatosammin . . . . . . $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, HCl$

die krystallisirte Base: Diplatosamminhydrat . . . $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, HO, HO$

das Schwefelsäure-Salz: schwefelsaures Diplatosammin $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, SO_3, HO.$

Man erkennt sofort, dass, nach dieser Ansicht, unseren Verbindungen, — welche danach als den Ammoniak-Verbindungen gleiche Verbindungen erscheinen sollen, — der Hauptcharakter der Ammoniak-Verbindungen gänzlich abgeht, dass sich dieselben nämlich nicht der Ammoniumtheorie anpassen lassen. Will man z. B. die Formel für das Salzsäure-Salz in die Formel eines Chlorürs umwandeln, so wird dieselbe: $\left.\begin{matrix}H_6\\Pt\end{matrix}\right\}N_2Cl$; aber die Gruppe von 9 At. im Radical $\left.\begin{matrix}H_6\\Pt\end{matrix}\right\}N_2$ entspricht doch ohnmöglich der Gruppe von 5 oder 10 At. in einem oder zwei Aequivalenten Ammonium (H_4N oder H_8N_2).

Weit entsprechender würde es offenbar sein, das Radical in unseren Salzen für ein mit Ammoniak (Ammin) gepaartes Platammonium zu nehmen, für: $H_3N^\frown\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}N$, das ist Ammin-Platammonium (Clauss, Journal für praktische Chemie, Bd. 63, S. 103); dann ist:

das Chlorür. . . . . . $H_3N^\frown\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$

die krystallisirte Base . . $H_3N^\frown\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO, HO$

das Schwefelsäure-Salz . $H_3N^\frown\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO, SO_3.$

Das Ammoniak ist als Paarling indifferent, die Sättigungscapacität ist von dem Platammonium abhängig. Für diese Ansicht spricht auch

dass das Platammonium in Verbindungen gekannt ist (siehe oben Magnus' grünes Salz und unten Reiset's zweite Platinbase).

In Rücksicht auf die Existenz der schon oben erwähnten, 1 Aeq. Rhodiumsesquioxydul oder Iridiumsesquioxydul und 5 Aeq. Ammoniak enthaltenden Basen, hält Clauss dafür, dass man diese, so wie unsere Reiset'sche erste Base und die übrigen analogen Basen, einfach als Metalloxyde, gepaart mit Ammoniak betrachten müsse (a. a. O.). Das Ammoniak nennt er darin passiv, es ist eben, als Paarling, indifferent; die Sättigungscapacität der Basen hängt ausschliesslich vom Metalloxyde ab. Als Radical hat man dann ein mit Ammoniak gepaartes Metall anzunehmen. Unsere Verbindungen bekommen hiernach folgende Namen und Formeln:

das Chlorür: Diammin-Platinchlorür: $2\,H_3N^\frown Pt\,Cl$

die krystallisirte Base: Diammin-Platinoxydul:

$2\,H_3N^\frown Pt\,O, HO$

das Schwefelsäure-Salz: schwefelsaures Diammin-Platinoxydul:

$2\,H_3N^\frown Pt\,O, S\,O_3$ u. f.

Offenbar schliesst diese Ansicht über die Constitution der fraglichen Verbindungen am wenigsten eine Hypothese ein und scheint deshalb die zu sein, welche bis dahin, dass eine begründetere Ansicht aufgestellt werden kann, angenommen werden muss.

Die Reihe der Salze des Diammin-Platins ist in neuerer Zeit durch einige Doppelsalze vergrössert worden.

Diammin-Platinchlorür-Bleichlorid: $2\,H_3N^\frown PtCl + PbCl$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von Diammin-Platinchlorür mit einer Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Umkrystallisirt bildet es kleine, vierseitige, irisirende, perlglänzende Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol. Schwefelsäure fällt aus der wässerigen Lösung das Blei, indem Salzsäure frei wird. Das Salz wird wohl auch, nach der Ammoniumtheorie, Diplatosammoniumchlorid-Bleichlorid genannt. Es ist aber darin keine Atomgruppe enthalten, welche dem Ammonium entspricht (siehe oben). Nach Gerhardt ist das Salz ein Doppelsalz aus salzsaurem Diplatosammin und Bleichlorid: $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, HCl + PbCl$.

Diammin-Platinchlorür-Quecksilberchlorid ist dem vorigen Salze analog zusammengesetzt und wird durch Wechselzersetzung krystallinisch erhalten. Es krystallisirt in Würfeln und bei rascher Abkühlung seiner Lösung in perlglänzenden Schuppen.

Aehnliche Doppelsalze des Diammin-Platinchlorürs sind von Bucton mit Zinkchlorid, Zinnchlorür, Zinnchlorid und Kupferchlorid dargestellt worden. Das Kupfersalz ist grün und wird in heissem Wasser zersetzt, indem daraus ein farbloses Salz entsteht, worin Bucton Kupferchlorür annimmt, indem er meint, dass 1 Aeq. Chlor des grünen

Salzes an das Radical des Diammin-Platinchlorürs tritt, damit ein chlorhaltiges Radical bildend:

$$2\,(2\,H_3N^\frown PtCl + CuCl) = PtCl\,H_6N_2Cl + Cu_2Cl \text{ und } 2\,H_3N^\frown PtCl.$$

Schreibt man die Formel des farblosen Salzes: $2\,H_3N^\frown PtCl_2 + Cu_2Cl$, so erscheint dasselbe als Diammin-Platinchlorid-Kupferchlorür (siehe Salze von Gros).

Beim Zusammenbringen von Diammin-Platinchlorür mit Eisenchlorid entsteht keine Verbindung der beiden Chloride, sondern das Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür und das eine Aequivalent Chlor geht an das Diammin-Platinchlorür. Es verhält sich also das Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wie das Kupferchlorid beim Erwärmen. Die Verbindung, welche sich bildet, ist Diammin-Platinchlorid-Eisenchlorür: $2\,H_3N^\frown PtCl_2 + 2\,FeCl$. Bucton nimmt, wie beim Kupfersalz angegeben, ein chlorhaltiges Radical in dem Doppelsalze an.

Ausserdem hat Bucton noch zweifach chromsaures Diammin-Platinoxydul dargestellt, durch Zugeben von Chromsäure zu einer Lösung von Diammin-Platinchlorür, wobei es als gelber, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag niederfällt. Es scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in würfligen Körnern ab. Es ist nach der Formel: $2\,H_3N^\frown PtO, 2\,CrO_3$ zusammengesetzt. Beim Sieden mit Salzsäure und Alkohol wird es zersetzt; es entstehen Chromoxydsalz und Diammin-Platinchlorid: $2\,H_3N^\frown PtCl_2$ (siehe Salze von Gros).

Reiset's zweite Platinbase. Erhitzt man Reiset's erste Platinbase: $2\,H_3N^\frown PtO, HO$, so schmilzt sie bei 110°C. und entlässt die Elemente von 1 Aeq. Ammoniumoxyd. Es bleibt eine poröse graue Masse, welche in Wasser und Ammoniak vollkommen unlöslich ist und welche nach der Formel: H_3N, PtO oder PtO, H_3N zusammengesetzt ist. An und für sich besitzt diese Verbindung nicht die Eigenschaft einer Base, weil sie wasserfrei ist, aber Brodie hat sie als Hydrat erhalten (Handwörterbuch der Chemie, I. Supplementband, S. 473) und sie bildet mit Säuren Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. Sie wird deshalb zweite Reiset'sche Platinbase genannt.

Die zweite Reiset'sche Base kann als Platammoniumoxyd betrachtet werden: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO$. Gerhardt giebt ihr die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N$, HO und nennt die dem Ammoniak entsprechende Verbindung: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N$, Platosammin (s. oben S. 844). Nach Clauss ist sie Ammin-Platinoxydul: $H_3N^\frown PtO$. Die Base unterscheidet sich von der ersten Reiset'schen Base, wie man sieht dadurch, dass sie 1 Aeq. Ammoniak weniger enthält. Das Radical der Base ist also: Platammonium $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}N$ oder Ammin-Platin: $H_3N^\frown Pt$.

Wie die erste Reiset'sche Base werden auch die entsprechenden

Jod- und Brom-Verbindungen: $2 H_3 N^\frown PtJ$ u. s. w. zersetzt. Erhitzt man nämlich die Auflösung derselben zum Sieden, so entstehen, unter Entwickelung von Ammoniak, die Jod- und Brom-Verbindungen des Radicals der zweiten Base.

Das Jodür, Ammin-Platinjodür: $H_3N^\frown PtJ$, Platammoniumjodür: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\} NJ$ oder Jodwasserstoffsaure Platosammin: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\} N, HJ$, auf angegebene Weise erhalten, ist ein schön orangegelbes in Wasser wenig lösliches Pulver.

Das Schwefelsäure-Salz; schwefelsaures Ammin-Platinoxydul, schwefelsaures Platammoniumoxyd, schwefelsaures Platosammin, wird durch Wechselzersetzung des Jodürs mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus einer heissen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als weisses krystallinisches Pulver aus, der Formel $H_3N^\frown PtO, SO_3 + HO$ oder $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\} NO, SO_3 + HO$ entsprechend.

Das Salpetersäure-Salz, salpetersaures Ammin-Platinoxyd, salpetersaures Platammoniumoxyd, salpetersaures Platosammin, lässt sich auf gleiche Weise wie das Schwefelsäure-Salz darstellen. Es wird durch Verdunsten seiner Lösung im Vacuo in krystallinischen Krusten erhalten.

Löst man das Salpetersäure- oder Schwefelsäure-Salz dieser zweiten Reiset'schen Base, so wie das entsprechende Jodür und Bromür in Ammoniakflüssigkeit, so erhält man aus der Lösung entsprechende Verbindungen der ersten Reiset'schen Base. Es entstehen also aus Ammin-Platinverbindungen Diammin-Platinverbindungen durch Aufnahme von Ammoniak. Betrachtet man daher die Ammin-Platinverbindungen als Platammoniumverbindungen, so lassen sich die Diammin-Platinverbindungen als mit Ammin (Ammoniak) gepaarte Platammoniumverbindungen betrachten (siehe oben S. 844).

Das Cyanür des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, das Ammin-Platincyanür oder Platammoniumcyanür oder cyanwasserstoffsaures Platosammin entsteht, nach Bucton, bei der Digestion von Cyansilber mit einer Lösung von Ammin-Platinchlorür (salzsaurem Platosammin). Die abgegossene Flüssigkeit giebt es beim Verdampfen in schönen regelmässigen Nadeln von blassgelber Farbe, entsprechend der Formel: $H_3N^\frown PtCy$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, S. 337).

Wenn man die erste Reiset'sche Base (Diammin-Platinoxydul, Diplatosammin) mit Cyanwasserstoffsäure zusammenbringt, so entsteht nicht das Cyanür des Radicals dieser Base, sondern es entsteht eine Verbindung, welche die Zusammensetzung des Cyanürs der zweiten Base hat:

$$2 H_3N^\frown PtO, HO \text{ und } 2 HCy \text{ geben } H_3N^\frown PtCy \text{ und } H_4NCy \text{ und } 2 HO.$$

Die Verbindung tritt als weisser krystallinischer Niederschlag auf, löst

sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem und kann aus dieser Lösung in kleinen farblosen Krystallen erhalten werden.

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Cyangas in eine Lösung der ersten Reiset'schen Base leitet. Es entsteht hierbei zugleich Cyansäure-Salz, aber da die Cyansäure sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so findet man in der Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung, kohlensaures Diammin-Platinoxydul (kohlensaures Diplatosammin) und kohlensaures Ammon:

$$2(2H_3N\frown PtO, HO) \text{ und } 2Cy \text{ geben } H_3N\frown PtCy \text{ und } 2H_3N\frown PtO, CyO \text{ und } H_3N \text{ und } 2HO,$$

$$2H_3N\frown PtO, CyO \text{ und } 4HO \text{ geben } 2H_3N\frown PtO, CO_2 \text{ und } H_4NO, CO_2.$$

Am bequemsten erhält man die Verbindung dadurch, dass man zu einer Lösung des Chlorürs des Radicals der ersten Reiset'schen Base, des Diammin-Platinchlorürs (salzsauren Diplatosammins) Cyankalium giebt. Sie scheidet sich sogleich aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Chlorkalium befreit. Kali löst sie ohne Zersetzung auf, auch in Salzsäure löst sie sich unverändert, obgleich die aus dieser Lösung anschiessenden Krystalle etwas verschieden aussehen und gelb sind (Bucton).

Reiset hielt die Verbindung für das Cyanür des Radicals seiner zweiten Base, mit dem sie, wie gesagt, gleiche Zusammensetzung hat, aber nach Bucton ist die Constitution wahrscheinlich eine andere, ist sie eine mit jenem Cyanür isomere Verbindung. Er stützt diese Meinung auf das folgende Verhalten derselben. Giebt man zu einer wässerigen Lösung der Verbindung salpetersaures Silberoxyd, so entsteht sogleich ein weisser käsiger Niederschlag, der im Aeusseren dem Cyansilber gleicht und sich auch, wie dieses, in Ammoniakflüssigkeit löst. Dieser Niederschlag ist Silber-Platincyanür: $AgCy, PtCy$; die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Salpetersäure-Salz der ersten Reiset'schen Base, das ist salpetersaures Diammin-Platinoxydul (salpetersaures Diplatosammin:

$$2(H_3N\frown PtCy) \text{ und } AgO, NO_5 \text{ geben } AgCy, PtCy \text{ und } 2H_3N\frown PtO, NO_5.$$

Diese Zersetzung erklärt sich am einfachsten, wenn man unsere Verbindung für ein Doppelcyanür von Diammin-Platincyanür mit Platincyanür nimmt, für $2H_3N\frown PtCy, PtCy$ und zu dieser Formel kommt man durch Verdoppelung der oben gegebenen Formel: $H_3N\frown PtCy$:

$$2(H_3N\frown PtCy) = 2H_3N\frown PtCy, PtCy.$$

In der That resultirt auch die Verbindung, wenn man Wasserstoff-Platincyanür (Platincyanwasserstoffsäure S. 834) mit Diammin-Platinoxydul, erste Reiset'sche Base, Diplatosammin, sättigt und wenn man Kalium-Platincyanür mit Diammin-Platinchlorür (salzsaures Diplatosammin) zusammenbringt (Bucton a. a. O. S. 332 u. f.).

Das Rhodanür des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, das Amin-Platinrhodanür: $H_3N\frown PtRn$ (Platammoniumrhodanür: rho-

danwasserstoffsaures Platosammin) ist von Bucton dargestellt worden (Pharmaceut. Centralblatt. 1854. Seite 550). Es scheidet sich allmälig in gelben, nadelförmigen Krystallen aus, wenn man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kalium-Platinrhodanid kohlensaures Ammon giebt, bis dieselbe blassgelb geworden (S. 830). — Man erhält es auch durch Wechselzersetzung aus Rhodankalium und Ammin-Platinchlorür. Man löst 1 Thl. geschmolzenes Rhodankalium in Wasser, giebt 1,6 Thl. Ammin-Platinchlorür hinzu, erhitzt zum Sieden, vermischt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Rhodanür aus.

Das Rhodanür ist schwer löslich in Wasser und kaltem Weingeist, leichter löslich in heissem Weingeist. Es giebt beim Erhitzen Ammoniak und Blausäure aus, an der Luft auch schweflige Säure und hinterlässt Platin.

Auch eine Verbindung von Diammin-Platinrhodanür mit Platinrhodanür: $2 H_3N^\frown PtRn, PtRn$ ist von Bucton dargestellt worden (a. a. O. S. 552).

Das Chlorür des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, das Ammin-Platinchlorür: $H_3N^\frown PtCl$, Platammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$, salzsaure Platosammin: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N, HCl$, ist im Vorhergehenden deshalb auch nicht erwähnt worden, weil es nöthig sein wird längere Zeit dabei zu verweilen.

Giebt man zu der Lösung eines Salzes der zweiten Reiset'schen Base, also eines Ammin-Platinoxydulsalzes (Platosamminsalzes u. s. w.) Salzsäure, so fällt augenblicklich das Chlorür als ein schön gelber Körper nieder. Durch Behandeln desselben mit Ammoniakflüssigkeit entsteht äusserst leicht das Chlorür des Radicals der ersten Reiset'schen Base, das heisst, aus Ammin-Platinchlorür bildet sich Diammin-Platinchlorür oder, nach Gerhardt, aus salzsaurem Platosammin entsteht salzsaures Diplatosammin (Reiset's Platinchlorür-Ammoniak: $PtCl, 2 H_3N$, siehe unten Peyrone).

Das gelbe Ammin-Platinchlorür: $H_3N^\frown PtCl$, hat, wie man sieht, gleiche Zusammensetzung mit dem grünen Salze von Magnus, dem Magnus'schen Platinchlorür-Ammoniak, von welchem oben S. 839 angeführt worden, dass es Ammin-Platinchlorür genannt werden könnte, ist also eine damit isomere Verbindung. Man erinnere sich, dass auch das grüne Magnus'sche Chlorür, oder das Material zu demselben, das Platinchlorür, bei anhaltender Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit, wie das gelbe Chlorür, das Diammin-Platinchlorür oder Reiset'sche Platinchlorür-Ammoniak liefert (S. 840).

Das gelbe Chlorür war, ehe Reiset die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchuugen veröffentlicht hatte, nach denen dasselbe als Ammin-Platinchlorür, Platammoniumchlorür u. s. w. erscheint, von Peyrone aufgefunden worden. Eine Auflösung des schwefligsauren Pla-

tinoxydul-Natrons (S. 819) in Salzsäure enthält Platinchlorür und Kochsalz; das letztere kann durch Auskrystallisirenlassen der verdampften Lösung zum grossen Theil entfernt werden, so dass dann die Flüssigkeit eine ziemlich reine Lösung von Platinchlorür darstellt. Indem nun Peyrone eine so bereitete Lösung des Platinchlorürs kalt mit Ammoniakflüssigkeit vermischte, gab sich der Niederschlag, welcher nach einigen Augenblicken entstand, als ein Gemenge zweier Substanzen zu erkennen, nämlich des Magnus'schen Salzes und eines gelben Körpers. Das Gemenge wurde mit Salzsäure zum Sieden erhitzt, das erstere Salz blieb ungelöst, die siedend filtrirte Flüssigkeit liess bei raschem Erkalten das gelbe Salz sogleich als krystallinisches Pulver, bei langsamem Erkalten in kleinen Krystallen fallen, den gelben Flechten an den Bäumen ähnlich; durch Auswaschen und Umkrystallisiren wurde es rein erhalten und die Analyse liess seine Zusammensetzung als mit der des Magnus'schen Salzes übereinstimmend erkennen (Peyrone, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 51, S. 6).

Es ist interessant, die Eigenschaften der beiden isomeren Chlorüre, des gelben und grünen, mit einander zu vergleichen. Während das Magnus'sche grüne Chlorür unlöslich ist in Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure, löst sich das gelbe Chlorür in diesen Flüssigkeiten, jedoch schwierig.

Das Magnus'sche Chlorür giebt bei der Behandlung mit Ammoniak das Reiset'sche Platinchlorür-Ammoniak: $PtCl, 2\,H_3N$, das Diammin-Platinchlorür: $2\,H_3N^\frown PtCl$; das gelbe Chlorür, auf welches die Ammoniakflüssigkeit weit leichter wirkt, giebt eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung mit dem Reiset'schen Platinchlorür-Ammoniak, welche von Peyrone als isomer damit betrachtet wird, die aber völlig identisch damit zu sein scheint, indem sie sich genau wie diese verhält.

Durch Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich das grüne Magnus'sche Chlorür in ein eigenthümliches Salz, welches unten bei den Salzen von Gros betrachtet werden wird (siehe diese), indem sich die Hälfte Platin metallisch ausscheidet; das gelbe Chlorür verwandelt sich unter diesen Umständen, ohne Platin zu hinterlassen, in zwei Verbindungen, von denen die eine in citrongelben Octaëdern krystallisirt (50,5 bis 51,2 Platin enthaltend), die andere, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, nicht krystallisirt erhalten werden kann. Dies ausserordentlich abweichende Verhalten der beiden Chlorüre deutet auf sehr verschiedene Gruppirung der Elemente. Vielleicht ist das grüne Magnus'che Chlorür ein Doppelchlorür von Diammin-Platinchlorür mit Platinchlorür, der Formel: $2\,H_3N^\frown PtCl, PtCl$ entsprechend, zu welcher man durch Verdoppelung der gewöhnlichen Formel: $H_3N, PtCl$ kommt. Die directe Bildung beim Zusammenbringen von Diammin-Platinchlorür mit Platinchlorür spricht dafür (S. 840).

Zur bequemeren Darstellung des gelben Chlorürs empfiehlt Peyrone: Platinchlorür, durch Calcination des Chlorids erhalten, in Chlor-

wasserstoffsäure zu lösen, die Lösung mit kohlensaurem Ammon zu neutralisiren, zum Sieden zu erhitzen und dann von Neuem einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Ammon hinzuzugiessen. Die schön granatrothe Flüssigkeit färbt sich hierbei durch den Einfluss der Wärme und des kohlensauren Ammons nach und nach strohgelb; nach einiger Zeit schlägt sie eine Substanz nieder, von schmutzig grüner, ins Schwarze ziehender Farbe. In diesem Augenblicke muss die ganze Masse auf ein Filter geworfen werden; aus der durchgehenden Flüssigkeit scheidet sich, wenn sie mit den kalten Wänden des Gefässes in Berührung kommt, alsbald das gelbe Chlorür aus. Man muss die Mutterlauge sofort von den Krystallen abgiessen, da dieselben so löslich in kohlensaurem Ammon sind, dass sie durch längere Berührung damit vollkommen verschwinden. Peyrone meint, dass man zweckmässig die Wirkung des kohlensauren Ammons durch Zusatz von etwas Salzsäure aufheben könnte. Das ausgeschiedene gelbe Chlorür ist durch zwei grünliche Körper verunreinigt, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere viel löslicher als das gelbe Chlorür ist. Man löst also in siedendem Wasser und filtrirt, wo dann das reine Product sich ausscheidet.

Da das Reiset'sche Platinchlorür-Ammoniak: $PtCl, 2\,H_3N$, das Diammin-Platinchlorür: $2\,H_3N^\frown PtCl$, oder salzsaure Diplatosammin: $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, HCl$, oder Ammonioplatammoniumchlorür: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_4N\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$ durch Einwirkung des Ammoniaks auf das grüne Magnus'sche Chlorür und auf das gelbe Chlorür entsteht, so ist es klar, dass sich dasselbe in der Mutterlauge finden muss. Peyrone erhielt dasselbe aus der Mutterlauge des gelben Chlorürs durch Verdampfen krystallisirt, oder noch besser, indem er Weingeist zu derselben setzte. Man wäscht es mit Weingeist aus, um den Salmiak zu entfernen, und krystallisirt es dann aus siedendem Wasser um. Eine gelbe Substanz, welche den Krystallen hartnäckig anhängt, lässt sich leider nur schwierig davon trennen.

Wenn man eine Lösung der Krystalle in einer flachen Porzellanschale im Wasserbade abdampft, so sieht man, dass bei einem gewissen Zeitpunkte sich an dem Rande der Flüssigkeit Nadeln zu bilden anfangen. Nimmt man dann sogleich die Schale ab, und lässt sie erkalten, so beobachtet man, wie sich nach wenigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit mit einer beträchtlichen Menge Nadeln erfüllt, deren Spitzen an der Schale festhängen, so dass man die Mutterlauge mit Leichtigkeit abgiessen kann. Diese Nadeln, zwischen Fliesspapier gepresst, sind dann völlig rein. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon oben Seite 840 beschrieben, aber ich bemerke nochmals ausdrücklich, dass Peyrone sie nicht völlig identisch hält mit Reiset's Verbindung, sondern isomer damit. Die isomeren Verbindungen: das grüne Magnus'sche Chlorür und das gelbe Peyrone'sche Chlorür würden hiernach bei Behandlung mit Ammoniak wieder isomere Verbindungen geben, und ebenso

würden bei Behandlung derselben mit Säuren nicht identische, sondern isomere Salze sich bilden (vergleiche die Anmerkung auf S. 841).

Aus dem Platinchlorür-Ammoniak: $PtCl, 2H_3N$ (Diammin-Platinchlorür: $2H_3N^\frown PtCl$, Ammonioplatammoniumchlorür, salzsaures Diplatosammin) und zwar sowohl aus dem, nach Reiset, aus dem grünen Magnus'schen Salze dargestellten, als auch aus dem, von Peyrone, aus der Mutterlauge des gelben Chlorürs bereiteten, erhält man das gelbe Chlorür durch Erhitzen. Wird das fragliche Platinchlorür-Ammoniak gepulvert in einem Sandbade, unter stetem Umrühren mit einem Pistill, bei 220 bis 270°C. so lange erhitzt, bis Dämpfe von Salmiak zu entweichen anfangen, so bleibt das gelbe Chlorür als Rückstand. Die Verbindung: $PtCl, 2H_3N$ verwandelt sich also durch Verlust von 1 Aeq. Ammoniak in die Verbindung: $PtCl, H_3N$, oder, in rationeller Sprache, aus dem Chlorür des Diammin-Platins: $2H_3N^\frown Pt$ (des Radicals der ersten Reiset'schen Base) entsteht durch Entweichen von Ammoniak das Chlorür des Ammin-Platins: $H_3N^\frown Pt$ (des Radicals der zweiten Reiset'schen Base). Die Umwandlung ist ganz gleich der, welche die anderen Verbindungen des Diammin-Platins beim Erwärmen erleiden, und welche schon oben S. 846) ausführlich besprochen ist. Aber auch hier meint Peyrone, dass die so entstandene Verbindung nicht völlig identisch sei mit seinem gelben Chlorüre, sondern nur isomer damit.

Peyrone hat noch andere dem Magnus'schen Chlorüre und also auch seinem gelben Chlorüre isomere Körper erhalten. Wenn man zu einer siedenden, mit kohlensaurem Ammon neutralisirten Platinchlorürlösung S. 824) tropfenweise, während des Siedens, noch kohlensaures Ammon zutröpfelt (anstatt es auf einmal, in grossem Ueberschusse, der heissen Flüssigkeit zuzusetzen) so tritt keine Veränderung der Farbe der Lösung ein, ein Zeichen, dass die Bildung des gelben Chlorürs nicht stattgefunden hat; beim Erkalten aber setzen sich kleine, sehr schön granatrothe Krystalle ab, welche ebenfalls, wie das Chlorür von Magnus und wie Peyrone's gelbes Chlorür, nach der empirischen Formel: $PtCl, H_3N$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, von kochendem Wasser werden sie zersetzt, indem sie den ganzen Platingehalt verlieren; durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen Producte, welche wahrscheinlich denen aus dem gelben Chlorüre analog sind; Ammoniak verwandelt sie augenblicklich in grünes Magnus'sches Chlorür, was höchst auffallend ist.

Wird zu einer kochenden, aber sehr verdünnten und neutralen Auflösung von Platinchlorür, ein wenig kohlensaures Ammon gesetzt, so bilden sich kleine glänzende Schuppen von röthlicher Farbe. Auch diese haben gleiche Zusammensetzung mit dem Magnus'schen Salze u. s. w. Sie unterscheiden sich von den vorher beschriebenen Krystallen durch die Löslichkeit in kaltem Wasser, und dadurch, dass kochendes Wasser sie nicht zersetzt. Ammoniak verwandelt sie in die grüne Verbindung, aber erst bei Siedhitze.

Als Peyrone die Mutterlauge von der Bereitung des gelben Chlorürs mit Ammoniak zum Kochen erhitzte, um das etwa noch in Lösung befindliche gelbe Chlorür, in das Reiset'sche Chlorür: $PtCl, 2H_3N$ (Diammin-Platinchlorür u. s. w.) umzuwandeln, dann das Ammoniak verjagte und hierauf, nach und nach, kleinere Mengen einer Auflösung von Platinchlorür zusetzte, bildete sich keine Spur des Magnus'schen Chlorürs, und die Flüssigkeit behielt die ursprüngliche Farbe. Beim Erkalten aber setzten sich kleine gelbrothe Octaëder ab, die wiederum eine isomere Modification des grünen und gelben Chlorürs u. s. w. waren. Kaltes Wasser wirkte wenig darauf, von heissem Wasser bedurften sie 70 Thle., um gelöst zu werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden sie bernsteingelb, gelblichgrün oder olivengrün. Ammoniakflüssigkeit löste sie in der Siedhitze ohne Bildung des Magnus'schen Salzes. Auch eines sehr löslichen isomeren Körpers erwähnt Peyrone noch (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 107 ff.).

Nach dem vorstehend Mitgetheilten sind also jetzt die folgenden, nach der empirischen Formel: $PtCl, H_3N$ zusammengesetzten isomeren Körper bekannt:

1) das grüne Magnus'sche Salz;
2) das gelbe Peyrone'sche Chlorür, womit wahrscheinlich identisch das durch Erhitzen von $PtCl, 2H_3N$, des Chlorürs des Radicals der ersten Reiset'schen Base, des Diammin-Platinchlorürs u. s. w. erhaltene Salz, das Chlorür des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, das Ammin-Platinchlorür,
3) das granatrothe Chlorür,
4) das in röthlichen Schuppen auftretende Chlorür,
5) das gelbrothe, resp. gelblichgrüne oder olivengrüne Salz.

Gerhardts Platinbasen. — Wenn man Diammin-Platinchlorür: $2H_3N^\frown PtCl$ (Ammonioplatammoniumchlorür, salzsaures Diplatosammin, Reiset's Chlorür) mit kochendem Wasser übergiesst und Chlor in die Flüssigkeit leitet, so verwandelt es sich in ein schweres, citrongelbes, sehr glänzendes Pulver, das aus Octaëdern besteht. Man setzt das Einleiten von Chlor in die siedende Flüssigkeit fort, bis ein Tropfen derselben unter dem Mikroskope nur gelbe Krystalle erkennen lässt. Das entstandene gelbe Salz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in kochendem Wasser sehr wenig löslich. Auch Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf, und kalte Kalilauge entwickelt daraus kein Ammoniak. Von kochender Kalilauge wird es gelöst, eben so von heisser Ammoniakflüssigkeit.

Das Salz ist nach der Formel: H_3NPtCl_2 zusammengesetzt. Es erscheint nach dieser als ein mit Ammoniak gepaartes Platinchlorid, als das höhere Chlorid des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, das ist als Ammin-Platinchlorid: $H_3N^\frown PtCl_2$, oder als Platammoniumchlorid: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl_2$. Gegen die letztere Formel lässt sich sagen, dass die Verbin-

dung: $AmCl_2$, welcher das Salz nach dieser Formel entspricht, nicht gekannt ist.

Gerhardt, der Entdecker des Salzes, von der Ansicht ausgehend, dass das Platin zwei verschiedene Aequivalente besitzt, nämlich im Oxydul, Chlorür und den entsprechenden Verbindungen das gewöhnliche Aequivalent (Pt, genannt Platinosum) und im Oxyd, Chlorid u. s. w. ein nur halb so grosses (pt, genannt Platinicum; Platinchlorid also pt_2Cl_2), hält das Salz für das zweifach salzsaure Salz einer dem Ammoniak analogen Base: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N$, welche er Platinammin nennt, also für zweifach salzsaures Platinammin: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N, 2HCl$. Er denkt sich 1 Aeq. Ammoniak durch die 2 Aeq. Chlor des Platinchlorids dehydrogenisirt und das Platin des Chlorids an die Stelle des Wasserstoffs tretend, und zwar eben als Platinicum, als pt_2 wodurch die Constitution der Base der des Ammoniaks analog wird!

Erstreckt sich die Wirkung des Platinchlorids auf 2 Aeq. Ammoniak, so entsteht eine Ammoniakbase aus den Elementen von 2 Aeq. Ammoniak, verdichtet zu einem Aequivalent und unter Vertretung von H_2 durch pt_2: $\left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2$! Diese Base nennt Gerhardt Diplatinammin. Wir werden später bei den Salzen von Gros auf dieselbe zurückkommen.

Das Platinammin und Diplatinammin Gerhardt's entsprechen dem Platosammin und Diplatosammin Gerhardt's, welche sich dieser Chemiker auf ähnliche Weise durch Einwirkung von Platinchlorür: PtCl, auf 1 oder 2 Aeq. Ammoniak entstehend denkt.

$$\text{Platosammin: } \left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Platinammin: } \left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N$$

$$\text{Diplatosammin: } \left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \text{Diplatinammin: } \left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Das Salpetersäure-Salz. — Kocht man das oben erwähnte gelbe Chlorür (zweifach salzsaures Platinammin, Amminplatinchlorid) mit Wasser, unter Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd so lange noch Ausscheidung von Chlorsilber erfolgt, so befindet sich in der Flüssigkeit das Salpetersäure-Salz, und scheidet sich beim Erkalten als körnig krystallinisches Pulver aus. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen, um den letzten Rest des Chlorürs zu zersetzen, dann decanthirt man die Flüssigkeit und kocht die Ablagerung mit Wasser aus, welches das Salpetersäure-Salz löst, das Chlorsilber ungelöst lässt.

Das Salz krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, mehr in kochendem Wasser; diese Lösung reagirt sauer.

Gerhardt nennt das Salz: neutrales salpetersaures Platinammin und

giebt ihm die Formel: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N, HO, NO_5 + 5\,aq.$ Betrachtet man das Salz als salpetersaures Platammoniumbioxyd, so wird die Formel: $\left.\begin{matrix}H_3\\pt_2\end{matrix}\right\}NO_2, NO_5 + 4\,aq.$ Auch gegen diese Formel lässt sich, wie gegen die des entsprechenden Chlorürs einwenden, dass die Verbindung: H_4NO_2 (AmO_2) nicht gekannt ist. Am natürlichsten erscheint das Salz als: $H_3N^\frown PtO_2, NO_5 + 4\,aq.$, das heisst als ein mit Ammoniak gepaartes basisches salpetersaures Platinoxyd, das ist, wenn man will, als salpetersaures Ammin-Platinoxyd.

Wird das Salz mit einem Ueberschusse von Salpetersäure verdampft, so resultirt ein Krystallbrei von saurem salpetersauren Platinammin Gerhardt's: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N, 2HO, 2NO_5$, das ist von neutralem salpetersauren Ammin-Platinoxyd: $H_3N^\frown PtO_2, 2NO_5$. Man ersieht, wie die Sättigungscapacität der Platinbasen von dem Metalloxyde abhängig ist; die Basen, in denen Platinoxydul vorkommt, sättigen 1 Aeq. Säure, weil 1 Aeq. Platinoxydul 1 Aeq. Sauerstoff enthält, die Basen, in denen sich Platinoxyd vorfindet, sättigen 2 Aeq. Säure, weil das Platinoxyd 2 Aeq. Sauerstoff enthält (Clauss).

Giebt man zu einer siedenden Lösung von neutralem salpetersauren Platinammin, das ist von basischem salpetersauren Ammin-Platinoxyd, einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich ein gelbliches, glänzendes Krystallpulver aus, mikroskopische rhombische Prismen, und die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch mehr davon. Diese Krystalle sind das Gerhardt'sche Platinammin, also die Base der oben besprochenen Salpetersäure-Salze. Gerhardt giebt die Formel: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N, 4HO.$ Betrachtet man die Base als mit Ammoniak gepaartes Platinoxyd, oder als Ammin-Platinoxyd, so erhält sie die Formel: $H_3N^\frown PtO_2 + 2HO$. Die Base ist in Wasser kaum löslich; sie verliert bei 130°C. nichts am Gewicht, giebt in einer Glasröhre, in höherer Temperatur Wasser und Ammoniak und hinterlässt metallisches Platin. Kali entwickelt daraus kein Ammoniak; heisse verdünnte Säuren lösen sie.

Durch Wechselzersetzung lassen sich aus dem Salpetersäure-Salze leicht Salze anderer Säuren darstellen. Sie sind sämmtlich mehr oder weniger gelb gefärbt und schwer löslich. Man erkennt sie daran, dass ihre Lösungen auf Zusatz von Salzsäure eine dunkle Farbe annehmen und dann ein citrongelbes Pulver, nämlich das oben erwähnte in Octaëdern krystallisirende Chlorid fallen lassen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, S. 307; Pharmac. Centralbl. 1851, S. 97).

Platinsalze und Platinbase von Gros. — Ehe Reiset die nach ihm benannten Platinsalze und Platinbasen auffand, erhielt Gros aus dem grünen Magnus'schen Salze: $PtCl, H_3N$ oder $H_3N^\frown PtCl$

u. s. w. eine sehr eigenthümliche Reihe von Verbindungen. Digerirt man nämlich das grüne Salz mit Salpetersäure — man darf, nach Raewsky, die Säure nicht im Ueberschusse und nicht zu concentrirt nehmen — so verwandeln sich die grünen Krystalle in ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich, unter Zurücklassung der Hälfte des Platins des Magnus'schen Salzes, leicht in Wasser löst (S. 850). Durch Verdampfen der Lösung zur Krystallisation erhält man ein Salz in farblosen oder schwach gelblichen glänzenden platten Prismen.

Die empirische Formel für das Salz ist: $PtClH_6N_2O_6$. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kupfer erhitzt, giebt es Stickstoffoxyd, was auf das Vorhandensein von Salpetersäure deutet, aber weder das Chlor noch das Platin, welche darin enthalten sind, werden durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt.

Wird eine heiss gesättigte Lösung dieses Salpetersäure-Salzes mit schwefelsaurem Natron vermischt, so scheidet sich ein weniger lösliches Schwefelsäure-Salz in kleinen Nadeln aus. Man kann dies Schwefelsäure-Salz auch erhalten, wenn man das Salpetersäure-Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei Salpetersäure entweicht.

Giebt man zu einer siedenden Lösung des Salpetersäure-Salzes Salzsäure oder ein Chlorür, so krystallisirt beim Erkalten eine Chlorverbindung (Salzsäure-Salz) in regelmässigen Octaëdern aus. Durch Eindampfen des Salpetersäure-Salzes mit Salzsäure und Auflösen des Rückstandes gewinnt man dasselbe Salz.

Vermischt man eine Lösung des Salpetersäure-Salzes mit einem auflöslichen Oxalsäure-, Phosphorsäure-, Weinsäure-, Citronsäure-, Aepfelsäure-Salz, so entstehen Salze, welche, anstatt der Salpetersäure, Oxalsäure, Phosphorsäure u. s. w. enthalten und welche alle krystallisirbar und weniger löslich sind als das Salpetersäure-Salz.

Auf dies Verhalten des Salpetersäure-Salzes gestützt, nahm Gros in demselben, und in den daraus darstellbaren anderen Salzen, ein chlorhaltiges Radical: $PtClH_6N_2$ an. Es ist dann:

das Salzsäure-Salz (Chlorür) $(PtClH_6N_2)Cl$
das Salpetersäure-Salz . . $(PtClH_6N_2)O, NO_5$
das Schwefelsäure-Salz . . $(PtClH_6N_2)O, SO_3$
das Oxalsäure-Salz . . . . $(PtClH_6N_2)O, C_2O_3$ u. s. w.

Später hielt man ein mit Platinamichlorid gepaartes Ammonium: $PtClH_2N^\frown H_4N$ für das Radical dieser Salze. Die Formeln wurden dann:

das Chlorür . . . . $PtClH_2N^\frown AmCl$
das Salpetersäure-Salz . . $PtClH_2N^\frown AmO, NO_5$
das Schwefelsäure-Salz . . $PtClH_2N^\frown AmO, SO_3$
u. s. w.

Stellt man die Formel der Gros'schen Salze neben die entsprechenden Formeln der Salze der ersten Reiset'schen Base, resp. des Radicals

dieser Base (S. 842), so zeigt ein Blick darauf, welche Beziehung zwischen beiden Classen von Salzen stattfindet.

Salze von Gros.

Chlorür . . . . $(PtClH_6N_2)Cl$
Schwefelsäure-Salz . . . $(PtClH_6N_2)O, SO_3$
u. s. w.

oder

Chlorür . . . . $PtClH_2N^\frown AmCl$
Schwefelsäure-Salz . . . $PtClH_2N^\frown AmO, SO_3$.

Salze von Reiset.

Chlorür . . . . $(PtH_6N_2)Cl$
Schwefelsäure-Salz . . . $(PtH_6N_2)O, SO_3$.
u. s. w.

oder

Chlorür . . . . $PtH_2N^\frown AmCl$
Schwefelsäure-Salz . . . . $PtH_2N^\frown AmO, SO_3$.

Man erkennt, dass das Radical der Gros'schen Salze sich nur durch 1 Aeq. Chlor von dem Radicale der Reiset'schen Salze unterscheidet, und man sieht, dass das Reiset'sche Chlorür gleiche Zusammensetzung hat mit dem Gros'schen Radicale selbst. In der That entsteht das Chlorür von Gros, wenn man in die Lösung des Chlorürs von Reiset (sogenanntes Reiset'sches Platinchlorür-Ammoniak: $PtCl, 2H_3N$) Chlorgas leitet (Reiset).

Es ist aber unnöthig zu der extravaganten Ansicht zu greifen, dass eine Verbindung, welche einmal als das Chlorür eines Radicals erscheint, ein ander mal als Radical selbst fungirt. Das Chlorür von Gros lässt sich ungezwungen als das chlorreichere Chlorür desselben Radicals betrachten, welches in dem Reiset'schen Chlorür angenommen werden kann. Hält man das Reiset'sche Chlorür für ein mit 2 Aeq. Ammoniak gepaartes Platinchlorür, für Diammin-Platinchlorür, so ist das Gros'sche Chlorür ein mit 2 Aeq. Ammoniak gepaartes Platinchlorid, also Diammin-Platinchlorid.

Reiset's erstes Chlorür: Diammin-Platinchlorür $2H_3N^\frown PtCl$
Gros' Chlorür: Diammin-Platinchlorid . . . . $2H_3N^\frown PtCl_2$.

Wenn sich daher das Reiset'sche Chlorür bei Einwirkung von Chlor in das Chlorür von Gros umwandelt, so ist dies eben die Bildung eines Chlorids aus einem Chlorür.

Das Chlorür von Gros steht hiernach in derselben Beziehung zu dem Chlorür des Radicals der ersten Reiset'schen Base, in welcher das Gerhardt'sche Chlorür, das Ammin-Platinchlorid (das sogenannte zweifach salzsaure Platinammin) zu dem Chlorür des Radicals der zweiten Reiset'schen Base, dem Ammin-Platinchlorür, steht.

Reiset's zweites Chlorür: Ammin-Platinchlorür $H_3N\frown PtCl$
Gerhardt's Chlorür: Ammin-Platinchlorid . . $H_3N\frown PtCl_2$.

Was sind nun aber das Salpetersäure-Salz, Schwefelsäure-Salz u. s. w. von Gros, wenn ein chlorhaltiges Radical darin nicht angenommen wird? Sie sind offenbar Doppelsalze von Chlorid und Sauerstoffsalz, wie sich leicht ergiebt, wenn man die oben gegebenen Formeln verdoppelt.

Das Salpetersäure-Salz: $(PtClH_6N_2)O, NO_5$ ist $2H_3N\frown PtCl_2 + 2H_3N\frown PtO_2, 2NO_5$

Das Schwefelsäure-Salz: $(PtClH_6N_2)O, SO_3$ ist $2H_3N\frown PtCl_2 + 2H_3N\frown PtO_2, 2SO_3$

u. s. w.

Die Base der Sauerstoffsalze, das Diammin-Platinoxyd: $2H_3N\frown PtO_2$ ist noch nicht isolirt gekannt, aber Salze derselben, welche in den vorstehenden Formeln nur in Verbindung mit dem Chlorid vorkommen, sind von Gerhardt dargestellt worden (siehe unten).

Gerhardt nimmt in den Salzen von Gros eine dem Ammoniak entsprechende Verbindung: $\left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2$, das Diplatinammin an, entstehend durch Einwirkung von Platinchlorid ($PtCl_2$ oder pt_2Cl_2 auf 2 Aeq. Ammoniak, und bestehend aus den Elementen von 2 Aeq. Ammoniak, verdichtet zu einem Aequivalente, unter Vertretung von H_2 durch pt_2, das ist 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. seines Platinicums, welches einem halben gewöhnlichen Aequivalente Platin (Pt) entspricht (siehe oben Seite 854).

Das Chlorür von Gros ist hiernach: zweifach salzsaures Diplatinammin: $\left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2HCl$. Es entsteht, nach ihm, auch, wenn man das zweifach salzsaure Platinammin: $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N, 2HCl$ (Ammin-Platinchlorid: $H_3N\frown PtCl_2$) mit Ammoniak behandelt, oder wenn man die Lösung eines später zu erwähnenden Salpetersäure-Salzes von Raewsky mit Salzsäure fällt.

Das Salpetersäure-Salz, Schwefelsäure-Salz u. s. w., von Gros, sind Doppelsalze von salzsaurem Diplatinammin mit salpetersaurem, schwefelsaurem u. s. w. Diplatinammin. Das Diplatinammin, welches Gerhardt nicht isolirt erhalten konnte, besitzt nämlich grosse Neigung Doppelsalze zu bilden und es existiren von demselben neutrale, anderthalbsaure und zweifach saure Salze.

Von Gerhardt sind die folgenden Salze dargestellt worden.

Wenn man salpetersaures Diplatosammin: $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2, NO_5 + HO$ (salpetersaures Diammin-Platinoxydul: $2H_3N\frown PtO, NO_5$, Salpetersäure-Salz der ersten Reiset'schen Base (S. 844) so lange mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln und wenn

man das dabei entstandene himmelblaue Pulver in kochendem Wasser löst, so giebt die Lösung beim Erkalten farblose Krystalle von anderthalb salpetersaurem Diplatinammin: $2\left(\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2\Big), 3NO_5 + 3HO + 2aq$. Es ist ein basisches salpetersaures Diammin-Platinoxyd: $2(2H_3N^\frown PtO_2), 3NO_5 + aq.$, oder eine Verbindung von neutralem Salze mit halbsaurem Salze: $(2H_3N^\frown PtO_2, 2NO_5) + (2H_3N^\frown PtO_2, NO_5) + aq.$

Wird das vorige Salz mit Ammoniakflüssigkeit gekocht, so löst es sich, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein amorphes weisses Salz ab, wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Es explodirt beim Erhitzen in einer Glasröhre ziemlich stark, wird beim Uebergiessen mit Schwefelsäure blau, und giebt dabei rothe Dämpfe. Es ist, nach Gerhardt, neutrales salpetersaures Diplatinammin: $\left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2 + NO_5 + HO + 2aq.$; nach der anderen Ansicht: halb salpetersaures Diammin-Platinoxyd: $2H_3N^\frown PtO_2, NO_5 + aq.$

Ausserdem hat Gerhardt noch ein Doppelsalz von Salpetersäure- und Oxalsäure-Salz und Verbindungen des Chlorids mit Sauerstoffsalzen dargestellt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, S. 312; Pharmaceutisches Centralblatt 1851, S. 161; siehe unten Raewsky's Basen).

Durch Einwirkung von Chlor auf das grüne Salz von Magnus erhielt Gerhardt, welcher das Salz für ein Doppelchlorür aus salzsaurem Diplatosammin und Platinchlorür hält, zwei neue Verbindungen, nämlich zuerst Diplatosammin-Platinchlorid und dann zweifach salzsaures Diplatinammin-Platinchlorid. Die Einwirkung erklärt sich leicht, wenn man die folgenden Formeln ins Auge fasst; es entsteht aus einem Chlorür erst ein Chlorür-Chlorid zuletzt ein Chlorid.

Grünes Salz: Platinchlorür-Diammin-Platinchlorür:

$$PtCl + 2H_3N^\frown PtCl$$

Erstes Product: Platinchlorid-Diammin-Platinchlorür:

$$PtCl_2 + 2H_3N^\frown PtCl$$

Zweites Product: Platinchlorid-Diammin-Platinchlorid:

$$PtCl_2 + 2H_3N^\frown PtCl_2.$$

Das zweite Product ist isomer mit dem Ammin-Platinchlorid: $H_3N^\frown PtCl_2$; auf ähnliche Weise ist das Magnus'sche Salz isomer mit dem Ammin-Platinchlorür: $H_3N^\frown PtCl$.

Es brauchte schliesslich wohl kaum gesagt zu werden, dass sich für die Constitution der Salze von Gros auch alle die anderen Ansichten vorbringen lassen, welche oben S. 843 u. f. über die Constitution der Salze der ersten Reiset'schen Base vorgebracht worden sind. Betrachtet man z. B. das Reiset'sche erste Chlorür als Ammonio-Platammonium-

chlorür: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\\H_4N\end{matrix}\right\}NCl$, so kann Gros' Chlorür als Ammonio-Platammonium-chlorid: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\\H_4N\end{matrix}\right\}NCl_2$ betrachtet werden (siehe auch oben Gerhardt's Base, S. 853).

Raewsky's Platinsalze und Platinbasen. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Magnus'sche Salz resultirt, wie S. 856 angegeben ist, das Gros'sche Salpetersäure-Salz. Es ist, wenn dies erhalten werden soll, erforderlich, möglichst wenig Salpetersäure anzuwenden. Behandelt man das Magnus'sche Salz mit concentrirter und überschüssiger Säure, so entweichen rothe Dämpfe und es entsteht ein weisses körniges Salz, von welchem man die nur wenig erkaltete Flüssigkeit abgiesst. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser wird dies Salz durch wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser und Verdampfen der Lösung im Vacuo gereinigt. Es stellt dann kleine Schuppen oder Blättchen dar, giebt, nachdem es bei 120° C. getrocknet ist, beim Erhitzen Wasser und explodirt schwach, indem Salmiak sublimirt und Platin zurückbleibt. Mit Kalilauge gekocht wird es unter Entwickelung von Ammoniak gelb. Salpetersaures Silberoxyd trübt die Lösung nicht. Raewsky giebt folgende Formel für das Salz: $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O_4H_{12}N_4,\ 2NO_5 = 2$ Aeq. oder $Pt\left\{\begin{matrix}Cl^1/_2\\O^1/_2\end{matrix}\right.O_2H_6N_2,\ NO_5 = 1$ Aeq.

Schreibt man die letztere Formel: $Pt\left\{\begin{matrix}Cl^1/_2\\O^1/_2\end{matrix}\right.H_6N_2O_2,\ NO_5$ und vergleicht man sie mit der Formel für das Gros'sche Salpetersäure-Salz: $PtClH_6N_2O, NO_5$, so erkennt man, dass sich in der Formel für das Raewsky'sche Salz 1 Aeq. Sauerstoff mehr befindet, und dass ausserdem die Hälfte des Chlors durch Sauerstoff vertreten ist. Raewsky nimmt in dem Salze als Base die Verbindung: $Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O_4H_{12}N_4$ an, welche auch geschrieben werden kann: $Pt_2ClO_3H_{12}N_4O_2$.

Durch wechselseitige Zersetzung des Salpetersäure-Salzes mit phosphorsaurem Natron, oxalsaurem Kali und kohlensaurem Ammon lassen sich entsprechende Phosphorsäure-, Oxalsäure-, Kohlensäure-Salze der Base darstellen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 315).

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des Salpetersäure-Salzes erhielt Raewsky ein zweites Platinsalz, das sich beim Erkalten und nach längerem Stehen abschied. Es ist schwierig rein zu bekommen, krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln. Die Formel ist nach Raewsky:

$$Pt_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.O_4H_{12}N_4,\ 2NO_5 = 2\text{ Aeq. oder } PtClO_2H_6N_2, NO_5 = 1\text{ Aeq.}$$

Die letztere Formel unterscheidet sich nur durch ein Plus von 1 Aeq. Sauerstoff von der Formel des Gros'schen Salpetersäure-Salzes. Von der Formel des vorigen Salpetersäure-Salzes unterscheidet sie sich dadurch, dass das Chlor des Gros'schen Salzes nicht theilweis durch Sauerstoff vertreten ist. Raewsky nimmt in dem zweiten Salpetersäure-Salze die Base: $Pt_2Cl_2O_4H_{12}N_4$ an; diese Formel kann auch geschrieben werden: $Pt_2Cl_2O_2H_{12}N_4O_2$.

Offenbar sind diese Raewsky'schen Salze den Gros'schen Salzen ähnlich zusammengesetzt, das heisst sie sind Doppelsalze von Chlorid und Sauerstoffsalz, Verbindungen von Diammin-Platinchlorid mit salpetersaurem u. s. w. Diammin-Platinoxyd. Wahrscheinlich bedürfen entweder die Analysen selbst oder das aus denselben abgeleitete Verhältniss der Elemente eine Berichtigung. Gerhardt hält die Salze für anderthalbsaure Salze seines Diplatinammins, während er die Gros'schen Salze für zweifachsaure nimmt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, S. 312).

Giebt man zu der Lösung des ersten Raewsky'schen Salpetersäure-Salzes Salzsäure, so scheidet sich nicht ein diesem entsprechendes Chlorür aus, sondern ein Chlorür, welches dem zweiten Salpetersäure-Salze entspricht, es muss also Chlor an die Stelle von Sauerstoff treten. Die Formel für das Chlorür ist: $PtClOH_6N_2Cl$ oder $Pt_2Cl_2O_2H_{12}N_4Cl_2$.

Raewsky hat auch noch die Einwirkung des Broms und Chlors auf die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base, das Diammin-Platinchlorür: $2H_3N^\frown PtCl$ untersucht. Bringt man Brom tropfenweise in eine warme concentrirte Lösung des Reiset'schen Chlorürs, so bildet sich fast sogleich ein krystallinischer Niederschlag. Setzt man nun Brom im Ueberschusse hinzu und fährt man mit dem Kochen fort bis dasselbe verflüchtigt ist, so entstehen dann beim Erkalten orangefarbene Krystalle, welche eine Verbindung von Diammin-Platinchorid mit Diammin-Platinbromid sind: $2H_3N^\frown PtCl_2 + 2H_3N^\frown PtBr_2$. Aus dem von Peyrone dargestellten, oben mit dem Reiset'schen für identisch genommenen Chlorüre resultiren auf gleichem Wege rothe Krystalle, was allerdings für Isomerie der beiden Chlorverbindungen, nicht für Identität spricht (S. 850).

Durch Behandeln des Reiset'schen Chlorürs mit Chlor erhielt Raewsky zwei Producte. Wurde ein Strom Chlorgas in eine verdünnte, kalte Lösung des Chlorürs geleitet, so entstand ein gelbliches Salz der Formel $PtH_6N_2Cl + HO$ entsprechend. Aus einer kochenden concentrirten Lösung resultirte ein ebenfalls gelbliches wasserfreies Salz: $PtH_6N_2Cl_2$, also Diammin-Platinchlorid: $2H_3N^\frown PtCl_2$. Dies Salz war identisch mit dem, welches Gros durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorür erhalten hat (vergleiche übrigens Gerhardt's Basen).

Zum Schluss mögen die verschiedenen Platinbasen nochmals übersichtlich neben einander gestellt werden und zwar nach den verschiedenen Ansichten über deren Constitution.

Nach Clauss.

Zweite Reiset'sche Base: Ammin-Platinoxydul . . . . $H_3N^\frown PtO$
Erste Reiset'sche Base: Diammin-Platinoxydul . . . . $2H_3N^\frown PtO$
Erste Gerhardt'sche Base: Ammin-Platinoxyd . . . . $H_3N^\frown PtO_2$
Zweite Gerhardt'sche Base, in den Salzen von Gros:
Diammin-Platinoxyd . . . . $2H_3N^\frown PtO_2$.

Nach der Ammoniumtheorie.

Zweite Reiset'sche Base: Platammoniumoxydul . . . . $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO$

Erste Reiset'sche Base: Ammonio-Platammoniumoxydul $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\\H_4N\end{matrix}\right\}NO$.

Erste Gerhardt'sche Base: Platammoniumoxyd . . . . $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO_2$

Zweite Gerhardt'sche Base: Ammonio-Platammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\\H_4N\end{matrix}\right\}NO_2$.

Nach Gerhardt (Ammoniaktheorie).

Zweite Reiset'sche Base: Platosammin $\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N\,(HO)$

Erste Reiset'sche Base: Diplatosammin $\left.\begin{matrix}H_5\\Pt\end{matrix}\right\}N_2\,(HO)$

Erste Gerhardt'sche Base: Platinammin $\left.\begin{matrix}H\\pt_2\end{matrix}\right\}N\,(2HO)$

Zweite Gerhardt'sche Base: Diplatinammin $\left.\begin{matrix}H_4\\pt_2\end{matrix}\right\}N_2\,(2HO)$.

Legirungen des Platins haben im Allgemeinen nur wenig Anwendung gefunden. Mit leicht schmelzbaren Metallen schmilzt das Platin oft unter Feuererscheinung zusammen und nie darf man Verbindungen, aus denen solche Metalle reducirt werden, in Platintiegeln erhitzen.

Gleiche Gewichte Platin und Kupfer geben eine goldgelbe, geschmeidige Legirung. Eine Legirung aus 16 Kupfer, 1 Platin und 1 Zinn soll, nach Cooper, dem 16karätigen Golde sehr ähnlich sein.

Ein Zusatz von Platin vermindert die Dehnbarkeit des Silbers und nimmt demselben die schöne weisse Farbe. Salpetersäure löst in dieser Legirung mit dem Silber zugleich Platin auf; concentrirte Schwefelsäure aber lässt das Platin zurück.

Gold und Platin geben eine grauweisse oder gelblichweise Legirung, aus deren Auflösung in Königswasser das Gold durch Oxalsäure, hierauf das Platin durch Ameisensäure gefällt werden kann.

Iridiumhaltiges Platin ist härter als reines Platin, widersteht besser der Einwirkung des Feuers und der chemischen Agentien als das Platin

und ist deshalb zu chemischen Geräthschaften vorzüglich geeignet (S. 814).

Platinamalgam wird durch Zusammenreiben von erwärmtem Quecksilber und Platinschwamm oder bequemer dadurch erhalten, dass man Natriumamalgam in eine Lösung von Platinchlorid bringt. Es ist dickflüssig, bleigrau.

Das Verplatiniren. — Der hohe Preis des Platins gestattet nicht, häufig von der Widerstandsfähigkeit des Metalls gegen starke Säuren Nutzen zu ziehen und dasselbe zur Anfertigung von grösseren Gefässen zu verwenden. Es liegt deshalb sehr nahe, platinirte Gefässe aus einem billigeren Metalle, z. B. aus Kupfer, anstatt der Gefässe aus reinem Platin zu benutzen. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen scheint ein dauerhafter Ueberzug von Platin nur durch Plattirung zu erhalten zu sein, indem die Verplatinirung durch den Sud und durch Galvanismus stets nur einen sehr dünnen, nicht sehr haltbaren Ueberzug liefert, da das Metall nicht eben Neigung hat, sich als compacte, zusammenhängende Masse abzulagern.

Vorschriften zum Verplatiniren sind von Böttger, Fehling und Anderen gegeben worden. Böttger benutzt eine Lösung von 1 Thl. Platinchlorid und 8 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so überziehen sich darin die gut gereinigten Gegenstände nach einigen Stunden mit einer stahlgrauen Schicht von Platin, welche nur das Putzen mit Kreide verträgt. Zum Verplatiniren von Bijouteriewaaren empfiehlt er eine siedend bereitete Lösung von 1 Thl. Platinsalmiak und 10 Thln. Salmiak in 40 Thln. Wasser. Melly macht eine Lösung von Platinchlorid durch kohlensaures Natron alkalisch, erwärmt sie auf 55 bis 60° C., taucht die gereinigten Gegenstände ein und reibt dieselben, nachdem sie abgespühlt, mit Leder ab. Der Ueberzug ist glänzend, aber so dünn, dass er starken Säuren nicht widersteht.

Fehling wendet zum Verplatiniren durch Contact (mit Zink, siehe Versilbern) eine Lösung von 1 Thl. Platinchlorid und 20 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser an, welche durch etwas Natronlauge alkalisch gemacht ist. Es gelang ihm, aus dieser Flüssigkeit innerhalb dreier Stunden auf eine Fläche von 20 Quadrat-Centimeter 220 Milligramme Platin niederzuschlagen.

Zum Verplatiniren mit der Batterie empfiehlt Böttger eine Lösung von Platinsalmiak in kochendem Wasser, die nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt ist. Die Gegenstände werden darin glänzend platinirt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Platinsalmiaks in Wasser ist in der Platinlösung nur wenig Platin enthalten, sie muss deshalb oft frisch bereitet werden (Elsner, die galvanische Vergoldung und Versilberung). — Jewsinoff verwandelt 100 Thle. Platin in Platinchlorid, löst dies in Wasser, setzt 100 Thle. Aetzkali hinzu, übergiesst den Niederschlag mit einer Lösung von 200 Thln. Oxalsäure, erhitzt, filtrirt und setzt dem Filtrate 300 Thle. Kalilauge hinzu. Kupferne

und eiserne Gefässe lassen sich mit dieser Lösung durch die Batterie verplatiniren.

Zur Bestimmung und Scheidung des Platins. — Man fällt das Platin aus Lösungen, in denen es als Platinchlorid enthalten ist, als Ammonium-Platinchlorid, als Platinsalmiak. Man giebt zu der, durch Verdampfen von freier Säure möglichst befreiten Lösung, eine concentrirte Lösung von Salmiak und fügt dann eine reichliche Menge von starkem Weingeist hinzu. Der entstandene, gelbe Niederschlag von Platinsalmiak wird nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt, mit salmiakhaltigem Weingeist ausgesüsst und getrocknet. Er hinterlässt, geglüht, metallisches Platin. Das Glühen des Platinsalmiaks muss mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden, wenn nicht ein beträchtlicher Theil desselben als gelber Staub fortgerissen werden soll. Man bringt den Platinsalmiak, in dem Filter eingeschlossen, in den Tiegel und erhitzt langsam und mässig bis zur vollständigen Verkohlung des Papiers; dann verbrennt man die Kohle bei allmälig gesteigerter Temperatur. Das Papier und die Kohle dienen so gleichsam als Filter für die entweichenden Dämpfe und halten die mechanisch beigemengten Partikelchen zurück. Man benutzt zum Glühen am besten einen Porzellantiegel, da sich das reducirte Platin an einem Platintiegel fest ansetzt. Das Einwerfen einiger Krystalle von Oxalsäure in den Tiegel oder das Einleiten von Wasserstoffgas nach dem Verbrennen der Kohle sichert, nach H. Rose, die vollständige Reduction bei grösseren Mengen des Platinsalmiaks.

Anstatt durch Salmiak kann das Platin auch durch Chlorkalium als Kalium-Platinchlorid gefällt werden und zwar noch vollständiger. Man operirt wie bei der Fällung mit Salmiak, glüht auch den Niederschlag auf gleiche Weise. Da aber die Zersetzung des Kaliumsalzes weit schwieriger erfolgt als die des Ammoniumsalzes, so muss man schliesslich Wasserstoffgas in den Tiegel leiten. Aus dem Rückstande von metallischem Platin und Chlorkalium wird letzteres durch Auslaugen mit Wasser entfernt.

Auch die Scheidung des Platins von anderen Metallen lässt sich oft durch Chlorammonium oder Chlorkalium bewerkstelligen.

Bisweilen kann von der Fällbarkeit des Platins durch Schwefelwasserstoffgas, so wie auch von der Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelammonium Gebrauch gemacht werden. Man muss hierbei daran denken, dass sich das Schwefelplatin an der Luft äusserst schnell oxydirt. Das gefällte, auf dem Filter gesammelte und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsste Schwefelplatin muss deshalb im Platintiegel getrocknet werden, dann röstet man es im Platintiegel, so dass metallisches Platin zurückbleibt.

Durch ameisensaures Natron wird das Platin aus seinen Lösungen beim Erhitzen metallisch gefällt.

Die Unlöslichkeit des Platins in Salpetersäure kann nicht immer zu seiner Scheidung von den in dieser Säure löslichen Metallen benutzt werden, wenn Legirungen des Platin zu analysiren sind. Behandelt man z. B. eine Legirung von Platin und Silber mit Salpetersäure, so wird nicht das Silber allein, sondern zugleich auch eine beträchtliche Menge Platin gelöst. In diesem Falle lässt sich die Scheidung durch Digestion der Legirung mit Schwefelsäure, welche mit etwa der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, bewerkstelligen. Es versteht sich von selbst, dass die Digestion bei hoher Temperatur vorzunehmen ist. Das Platin bleibt ungelöst. Noch bequemer ist es meistens, die Legirung mit zweifach schwefelsaurem Kali zu schmelzen, wodurch der Zweck ebenfalls erreicht wird (H. Rose).

Palladium.

Zeichen: Pd. — Aequivalent: 53,24 oder 665,5.

Das Palladium ist im Jahre 1803 von Wollaston im gediegenen Platin entdeckt worden, in welchem von $^1/_3$ bis 1 Proc. desselben enthalten ist. Fast rein kommt es in kleinen Körnern in einem brasilianischen Platinsande vor. Einige Sorten des brasilianischen Goldes enthalten 5 bis 10 Proc. Palladium. Zinken fand es am Harze bei Tilkerode in selenhaltigen Erzen.

Man gewinnt das Palladium entweder aus dem gediegenen Platin oder aber aus dem palladiumhaltigen brasilianischen Golde. Die Abscheidung des Palladiums aus der Auflösung des gediegenen Platins (S. 812) kann entweder vor der Abscheidung des Platins durch Salmiak oder nach derselben bewerkstelligt werden. Im ersteren Falle wird die Auflösung durch kohlensaures Natron möglichst neutral gemacht und hierauf mit einer Auflösung von Cyanquecksilber versetzt. Es entsteht dadurch ein gelblichweisser Niederschlag, welcher Cyanpalladium ist, gemengt mit Cyankupfer und dadurch grünlich gefärbt, wenn die Auflösung Kupfer enthält. Im zweiten Falle schlägt man aus der von dem Platinsalmiak abgegangenen Flüssigkeit sämmtliche Metalle (Palladium, Kupfer, Iridium, Rhodium, Platin) durch metallisches Zink nieder, digerirt dieselben mit Salzsäure, wäscht sie gut aus, löst sie in Königswasser, neutralisirt die Auflösung so genau als möglich mit kohlensaurem Natron und fällt nun ebenfalls das Palladium durch Cyanquecksilber. Das Palladiumcyanür hinterlässt nach dem Glühen unter Luftzutritt Palladium, kupferhaltiges, wenn das Cyanür kupferhaltig war.

Zur Trennung des Palladiums vom Kupfer können zwei Wege eingeschlagen werden. Man löst entweder das kupferhaltige Palladium in Salpetersäure auf, neutralisirt die Lösung durch kohlensaures Natron und erhitzt sie in einem geräumigen Gefässe mit ameisensaurem Alkali und freier Essigsäure, wodurch, unter stürmischer Entwickelung von Kohlen-

säure, das Palladium in grossen metallglänzenden Blättchen reducirt wird (Fr. Döbereiner), oder aber man löst das kupferhaltige Palladium in Königswasser auf, setzt zu der Auflösung $1^1/_2$mal so viel Chlorkalium als man Palladium auflöste, verdampft zur Trockne, indem man zuletzt ein wenig Königswasser zusetzt, und behandelt den Rückstand mit Weingeist, welcher Kaliumkupferchlorid auflöst, Kaliumpalladiumchlorid ungelöst lässt. Letzteres hinterlässt nach dem Glühen ein Gemenge von Palladium und Chlorkalium, aus welchem man das Chlorkalium durch Wasser auszieht.

Aus der Auflösung des palladiumhaltigen brasilianischen Goldes in Königswasser wird in England das Palladium ebenfalls durch Cyanquecksilber gefällt. Nach Cock, schmilzt man in Brasilien den palladiumhaltigen Goldstaub mit dem $2^1/_2$fachen Gewichte Silber zusammen, granulirt die Legirung und behandelt sie mit Salpetersäure, wo das Gold zurückbleibt. Aus der entstandenen Lösung wird das Silber durch Kochsalz gefällt und dann werden die übrigen Metalle durch Zink abgeschieden. Die letzteren löst man in Salpetersäure; durch Ammoniaküberschuss fällt man aus der Lösung die Metalle (Blei, Platin) bis auf Palladium und Kupfer, welche gelöst bleiben. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure neutralisirt, wobei Ammonium-Palladiumchlorür als gelbes Pulver niederfällt, das Kupfer nicht gefällt wird. Das ausgewaschene Palladium-Doppelsalz hinterlässt beim Glühen die Hälfte seines Gewichts graues schwammiges metallisches Palladium.

Das Palladium gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Platin. Es ist fast eben so strengflüssig als dieses, lässt sich aber leichter schweissen. Um daher das Palladium in hämmerbarem Zustande zu erhalten, muss man operiren, wie bei dem Platin ausführlich beschrieben. Man fällt aus der concentrirten Auflösung des Palladiums in Königswasser durch Salmiak: Palladiumsalmiak, glüht denselben und behandelt den Palladiumschwamm wie den Platinschwamm. Auch durch Zusammenschmelzen mit Schwefel und vorsichtiges Abrösten des Schwefels unter zeitweiliger vorsichtiger Behandlung mit dem Hammer lässt sich das Palladium schmiedbar machen (Wollaston).

Die Farbe des Palladiums ist der des Platins ähnlich, aber etwas weisser. Es ist auch etwas weicher und geschmeidiger. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Metalls ist 11,3, das des geschmiedeten Metalls 11,8.

Beim Erhitzen läuft das Palladium bläulich an, in Folge von Oxydation, in höherer Temperatur wird es aber wieder metallglänzend weiss, in Folge der Reduction des Oxyds. Zieht man Palladiumblech durch die Flamme einer Weingeistlampe, so kann man die abwechselnd erfolgende Oxydation und Reduction sehr schön wahrnehmen. In der Weingeistflamme wird es leicht berusst, und hält man es längere Zeit hinein, so entstehen schwarze Auswüchse, welche Kohlenpalladium sind.

indem sie beim Verbrennen ein Skelett von Palladium hinterlassen (Wöhler). Im Sauerstoffgas-Gebläse schmilzt es leicht.

Salpetersäure löst das Palladium, auch concentrirte siedende Salzsäure und Schwefelsäure, welche nur wenig auf das Palladium in compacten Massen wirken, lösen das feinzertheilte Metall vollständig auf, was anzeigt, dass es zum Sauerstoffe eine weit grössere Verwandtschaft hat als das Platin. Die Auflösungen sind braunroth und enthalten Palladiumoxydulsalz. Von Königswasser wird es leicht zu Chlorür aufgenommen. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen löst es sich; es entsteht eine in der Hitze rothe, beim Erkalten gelbe Masse. Trocknet man Jodtinctur auf Palladium ein, so entsteht ein schwarzer Fleck; Platin hingegen wird dadurch nicht angegriffen, so dass die Jodtinctur ein einfaches Mittel abgiebt, Palladium von Platin zu unterscheiden.

Das Palladium ist mit Platin isomorph nnd wie dieses dimorph.

Da das Palladium fast so weiss wie Silber ist und doch an der Luft durch Schwefelwasserstoffgas nicht anläuft wie Silber, so hat man es zu Scalen und Kreistheilungen benutzt. Palladiumdraht wird zum Befestigen der künstlichen Zähne benutzt.

Verbindungen des Palladiums.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Das Palladium giebt mit Sauerstoff ein Suboxyd: Pd_2O und zwei basische Oxyde, ein Oxydul: PdO und ein Oxyd: PdO_2.

Palladiumsuboxyd: Pd_2O. — Man bekommt diese, von Kane entdeckte, Oxydationsstufe des Palladiums, wenn man das, durch kohlensaures Kali aus Palladiumchlorür gefällte kohlensäurehaltige Oxydul, in einer kleinen Retorte bei anfangender Glühhitze erhält, so lange sich noch Sauerstoffgas entwickelt. Es bleibt als schwarzes Pulver zurück, das erst in strenger Glühhitze in Metall und Sauerstoff zerfällt. Kaltes Wasserstoffgas reducirt es unter Erglühen; mit Säuren zusammengebracht löst sich Oxydul, und Palladium bleibt zurück. Das Anlaufen des Metalls beim Erhitzen beruht auf der oberflächlichen Bildung dieses Suboxyds.

Palladiumoxydul: PdO. — Aequivalent: 61,24 oder 765,5. — In 100: Palladium 86,9, Sauerstoff 13,1.

Man erhält das Palladiumoxydul durch Verdampfen der Auflösung des Metalls in Salpetersäure zur Trockne und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure. So bereitet, ist es schwarz und löst es sich in Säuren nur schwierig auf. In gleichem Zustande wird es erhalten, wenn man ein Palladiumoxydulsalz, mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, bis zum anfangenden Glühen erhitzt und dann die Masse auslaugt (Berzelius).

Das Hydrat des Oxyduls fällt, nach Berzelius, als dunkelbrauner Niederschlag nieder, wenn man zu der Lösung eines Oxydulsalzes kohlensaures Kali oder Natron setzt. Es ist aber wahrscheinlich, dass der Niederschlag ein sehr basisches Kohlensäure-Salz ist. Nach Fischer wird aber weder die saure, noch die neutrale Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls durch kohlensaures Kali oder Natron sogleich gefällt und es entweicht bei deren Zusatz zur neutralen Lösung keine Kohlensäure, die Lösung nimmt nur eine dunklere Farbe dadurch an; beim Kochen aber schlägt sich basisches Kohlensäure-Salz nieder. — Aetzkali oder Aetznatron fällen aus der Lösung des Salpetersäuresalzes basisches Salz, welches sich, nach Berzelius, im Ueberschuss farblos auflöst, nach Fischer im Ueberschuss unlöslich ist und beim Kochen in Oxydulhydrat verwandelt wird. Der aus der Chlorürlösung durch Aetzkali gefällte Niederschlag löst sich im Ueberschuss auf (Fischer). Das Hydrat scheidet sich beim Erhitzen wieder aus (Clauss).

Mit den Säuren bildet das Palladiumoxydul Salze, welche meist braun sind. Die löslichen werden durch Behandeln des Metalls mit den Säuren dargestellt, das Schwefelsäure-Salz zweckmässig unter gleichzeitiger Anwendung von Salpetersäure. Die unlöslichen lassen sich durch Wechselzersetzung erhalten. Die Lösung der Salze ist braun.

Das Verhalten der Lösungen gegen die ätzenden und kohlensauren feuerbeständigen Alkalien ist vorhin besprochen.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon entfärben die Lösungen, indem farblose lösliche Doppelverbindungen entstehen. Nach Fischer wird aus der Lösung des Salpetersäure-Salzes zuerst etwas basisches Salz gefällt. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt Ammoniakflüssigkeit anfangs fleischfarbenes Chlorür-Ammoniak, das sich dann im Uebermaasse farblos löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung gelbes Chlorür-Ammoniak (siehe unten Palladiumbasen).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bringen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelpalladium hervor. Unter allen Platinmetallen wird das Palladium am leichtesten und vollständigsten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Jodkalium fällt schwarzes Palladiumjodür (man benutzt die Auflösung des Palladiumchlorürs zur quantitativen Bestimmung des Jods).

Cyanquecksilber, so wie Cyankalium, schlagen gelblichweisses Palladiumcyanür nieder, in Salzsäure und Ammoniakflüssigkeit löslich.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Lösung des Chlorürs einen weissgelblichen Niederschlag (Clauss).

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt darin schwarzgraue Fällung (Clauss).

Essigsaures Bleioxyd giebt einen gelblichen Niederschlag, im Uebermaass löslich (Clauss).

Zinnchlorür bewirkt einen braunen Niederschlag, der von Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit gelöst wird, deshalb entsteht

in der Salzsäure-Lösung des Chlorürs sogleich eine grüne Färbung (Fischer).

Die positiven Metalle schlagen aus der Lösung Palladium nieder, eben so wirken die gewöhnlichen desoxydirenden Substanzen reducirend, z. B. Eisenvitriol, schweflige Säure, so wie Ameisensäure in der Wärme.

Salpetersaures Palladiumoxydul: PdO, NO_5. — Das Palladium löst sich in der Kälte in Salpetersäure ohne Entweichung von Stickstoffoxydgas, indem salpetrige Säure entsteht; in der Wärme erfolgt die Auflösung unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas. Die braune Lösung, zur Syrupconsistenz verdampft (nach Fischer bei gewöhnlicher Temperatur), giebt im Exsiccator lange schmale rhombische Prismen von braungelber Farbe, die sehr zerfliesslich sind, deren Wassergehalt sich daher nicht bestimmen lässt (Kane). Die Lösung derselben, besonders die verdünnte, lässt nach und nach alles Palladium als basisches Salz fallen. Auch wenn die Lösung des Palladiums in Salpetersäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern in der Wärme verdampft wird, hinterlässt der Rückstand, beim Behandeln mit Wasser, basisches Salz, und dampft man bei 100 bis 120° C. ein, so ist fast Alles in basisches Salz verwandelt. Bei 120 bis 130° C. geht dies fast ganz in Oxydul über (Fischer). Nach Kane ist das basische, dunkelbraune Salz, welches durch Wasser, oder durch eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Kali aus dem neutralen Salze gefällt wird: $4PdO, NO_5 + 4HO$.

Salpetersaures Palladiumoxydul-Ammoniak (siehe Palladiumbasen).

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali. Werden die Lösungen von salpetersaurem Palladiumoxydul oder von Palladiumchlorür mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich das Doppelsalz, wenn die Lösungen concentrirt sind, sogleich als weisses Pulver, wenn sie verdünnt sind, beim Verdunsten in gelben Krystallen aus. Es krystallisirt in drei verschiedenen Formen und ist im Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen wird zunächst das Palladiumsalz zersetzt und es bleiben Palladium und salpetrigsaures Kali (Fischer, Pogg. Annalen, Bd. 74, S. 115 u. f.).

Schwefelsaures Palladiumoxydul: PdO, SO_3. — Schwammiges so wie gefeiltes Palladium löst sich in Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure mit rothbrauner Farbe auf. Die sehr saure Lösung lässt sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen, die verdünnte Lösung ist gelb. — Zur Darstellung des festen Salzes eignet sich dieser Weg nicht, weil bei der, zur Verjagung des Ueberschusses der Schwefelsäure erforderlichen hohen Temperatur, schon eine Zersetzung stattfindet. Man löst dazu am besten das Palladium in einem Gemenge aus Schwefelsäure und Salpetersäure und verdunstet diese Lösung zur Syrupconsistenz, wo dann das Salz: $PdO, SO_3 + 2HO$ in braunen Krystallen anschiesst. — Ein sehr basisches Salz: PdO,

$SO_3 + 7PdO + 6HO$, fällt bei der Verdünnung einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit Wasser nieder, oder wenn man zu einer weniger verdünnten Lösung ein wenig Kalilauge giebt. An der Luft nimmt dasselbe noch 4 Aeq. Wasser auf.

Schwefelsaures Palladiumoxydul-Ammoniak (siehe Palladiumbasen).

Kohlensaures Palladiumoxydul. Aus der Lösung des Palladiumchlorürs fällt kohlensaures Natron das neutrale Kohlensäure-Salz als hellgelbes Pulver, von welchem jedoch Kohlensäure unter Aufbrausen weggeht, so dass eine basische braune Verbindung bleibt: $PdO, CO_2 + 9PdO + 10HO$. Beim Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit löst sich diese theilweis mit brauner Farbe; die Lösung giebt beim Verdunsten eine hellgelbe zerfliessliche Krystallmasse (Kane).

Palladiumoxyd: PdO_2. In 100: Palladium 76,9, Sauerstoff 23,1. — Giebt man eine Auflösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, in kleinen Antheilen, unter fortwährendem Umrühren, zu trocknem Kalium-Palladiumchlorid (beim Auflösen in Wasser zersetzt sich dies Salz), so scheidet sich alkalihaltiges Palladiumoxydhydrat als gelbbraunes Pulver aus. Durch Waschen mit kochendem Wasser entlässt dies Hydrat den grössten Theil des gebundenen Wassers und wird schwarz. Sauerstoffsäuren wirken nur wenig auf das Oxyd, und Salze desselben sind so gut wie nicht gekannt. Concentrirte Salzsäure löst es, indem zugleich, wegen des Kaligehaltes, Kalium-Palladiumchlorid entsteht, verdünnte Salzsäure entwickelt damit Chlor, indem sich Chlorür bildet.

Verbindungen mit Schwefel.

Palladiumsulfuret: PdS. Palladium schmilzt mit Schwefel zu einer grauweissen metallglänzenden Masse von Sulfuret. — Aus der Auflösung der Palladiumoxydulsalze oder des proportionalen Chlorürs fällt Schwefelwasserstoff das Sulfuret als schwarzbraunes Pulver.

Verbindungen mit den Halogenen.

Palladiumsubchlorür: Pd_2Cl. Wird Palladiumchlorür im Porzellantiegel erhitzt, so geht Chlorgas weg und der Rückstand schmilzt. Unterbricht man das Erhitzen, wenn bei völligem Rothglühen kein Chlorgas mehr entweicht, so ist der Rückstand Subchlorür. Dies stellt nach dem Erkalten eine tiefrothbraune, durch und durch krystallinische Masse dar, welche ein hellrothes Pulver giebt, an der Luft zerfliesst, indem sie sich durch Einwirkung des Wassers, wegen der Bildung von Chlorür, und der Ausscheidung von Palladium, dunkler färbt (Kane).

Palladiumchlorür: PdCl. — Schwammiges und gefeiltes Palladium lösen sich beim Erwärmen vollständig in Salzsäure auf, besonders

leicht, wenn man zugleich Chlorgas in die Flüssigkeit leitet. Gewöhnlich stellt man sich die Lösung des Chlorürs dar, indem man das Palladium in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure auflöst. Die Lösung giebt beim Verdampfen prismatische Nadeln von $PdCl + 2HO$, welche luftbeständig sind, wenn die Lösung nicht mit Hülfe von Salpetersäure bereitet war, im anderen Falle zerfliessen, weil sie, nach Fischer, dann stets Salpetersäure enthalten. Eingetrocknet stellt das Chlorür eine schwarzbraune krystallinische Masse dar. Beim Erwärmen verhält sich das Chlorür wie das Salpetersäure-Salz, es geht schon beim Verdampfen der Lösung in basisches Salz über. Stärker erhitzt hinterbleibt Subchlorür, zuletzt Metall. Auch die wässerige Lösung des Chlorürs lässt allmälig basisches Salz fallen. — Das durch unvollständige Fällung der Lösung mit Kalilauge resultirende basische Salz ist, nach Kane: $PdCl, 3PdO + 4HO$. Es löst sich in verdünnten Säuren.

Mit den positiven Chlorüren giebt das Palladiumchlorür Doppelchlorüre. Sie werden durch Verdampfen der gemischten Lösungen krystallisirt erhalten. Sie sind gelbbraun oder bronzefarben.

Kalium-Palladiumchlorür: $KaCl, PdCl$. — Das Salz krystallisirt in tiefgelben oder bräunlichen Prismen, ist in heissem Wasser weit mehr als in kaltem auflöslich. Weingeist fällt es aus einer warmen wässerigen Lösung in goldgelben Blättchen. Fischer giebt an, dass die zarten Prismen bronzefarben, die grösseren Krystalle bei reflectirtem Lichte braun, im durchfallenden Lichte pistaziengrün sind.

Natrium-Palladiumchlorür ist ein zerfliessliches, in Weingeist lösliches Salz.

Ammonium-Palladiumchlorür: $AmCl, PdCl + HO$, schiesst, nach Kane, in langen olivenfarbenen Prismen an, welche Bronzeglanz besitzen. Es hinterlässt beim Glühen Metall.

v. Bonsdorff hat ausserdem Verbindungen mit vielen anderen Chlorüren dargestellt.

Palladiumchlorür-Ammoniak. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür entstehen Verbindungen, welche denen der sogenannten Platinbasen entsprechen. Sie werden unten ausführlich abgehandelt werden; siehe Palladiumbasen.

Palladiumchlorid: $PdCl_2$. Palladiumchlorid entsteht beim Auflösen von Palladiumchlorür in concentrirtem Königswasser. Die Auflösung ist so dunkelbraun, dass sie schwarz erscheint; sie giebt mit Chlorkalium einen rothen Niederschlag von Kalium-Palladiumchlorid, was sie von der Chlorürlösung unterscheidet. Wird die Auflösung verdünnt oder erhitzt, so entweicht Chlorgas, indem wieder Palladiumchlorür gebildet wird.

Das Palladiumchlorid giebt mit positiven Chlorüren Doppelchloride. Das Kalium-Palladiumchlorid: $KaCl, PdCl_2$ erhält man durch Abdampfen von Königswasser über feingepulvertem Kalium-Palladiumchlorür (siehe Palladiumchlorür). Es ist ein zinnoberrothes

Pulver, in welchem sich kleine Octaëder erkennen lassen. Durch kochendes Wasser wird es, unter Entwickelung von Chlor, grösstentheils zersetzt. Beim Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit wird Stickstoffgas frei und es bildet sich Chlorürsalz.

Ammonium-Palladiumchlorid: $Am\,Cl, Pd\,Cl_2$, gleicht der Kalium-Verbindung.

Sowohl die Verbindungen des Palladiumchlorids, als auch die Verbindungen des Palladiumchlorürs sind isomorph mit den entsprechenden Platin- und Iridium-Verbindungen.

Palladiumbromür: $Pd\,Br$. Die Auflösung des Palladiums in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure hinterlässt beim Verdampfen eine braune Salzmasse, welche grösstentheils aus basischem Salze besteht, das beim Abdampfen entstand. — Beim Zusammenbringen von feinzertheiltem Palladium mit Brom und Wasser entsteht ebenfalls eine Bromürlösung, welche aber stets freies Brom enthält. — Mit den alkalischen Bromüren bildet das Palladiumbromür Doppelbromüre.

Palladiumbromür-Ammoniak; siehe Palladiumbasen.

Palladiumjodür: $Pd\,J$. — Das Palladiumjodür wird als dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag erhalten, beim Vermischen der Auflösungen von Palladiumchlorür oder salpetersaurem Palladiumoxydul und Jodkalium. An der Luft getrocknet, hält es 1 Aeq. Wasser zurück, das beim Erwärmen weggeht. In höherer Temperatur giebt es Jod aus und es bleibt Palladium zurück. Das Jodür ist so schwer löslich, dass man Palladiumlösung zur quantitativen Bestimmung des Jods anwenden kann. — Kalium-Palladiumjodür schiesst in rothen Krystallen an.

Palladiumjodür-Ammoniak; siehe Palladiumbasen.

Palladiumcyanür: $Pd\,Cy$. — Diese, für die Abscheidung des Palladiums so wichtige Verbindung (S. 865) scheidet sich als gelblichweisser Niederschlag aus beim Vermischen einer neutralen Palladiumlösung mit einer Lösung von Cyanquecksilber. Getrocknet ist das Cyanür ein graugelbes Pulver. Beim Glühen hinterlässt es Palladium. Ammoniakflüssigkeit und Cyankaliumlösung löst es auf (siehe die folgende Verbindung). Fällt man Palladium aus einer Lösung, welche viel Kupfer enthielt, durch Cyanquecksilber, so entsteht ein schön himmelblauer, beim Trocknen schmutzig blau werdender Niederschlag, muthmaasslich eine Verbindung von Kupfercyanür und Palladiumcyanür (Clauss).

Kalium-Palladiumcyanür. Wasserfrei: $Ka\,Cy, Pd\,Cy$. Aus der Lösung von Palladiumcyanür in Cyankaliumlösung erhält man beim Verdampfen das Salz entweder in Blättchen, welche 1 Aeq. Wasser enthalten, oder als verwitternde Säulen, deren Wassergehalt 3 Aeq. beträgt (Gmelin, Rammelsberg).

Palladiumcyanür-Ammoniak; siehe Palladiumbasen.

Palladiumfluorür: PdFl, ist braun, in Wasser wenig löslich, auch wenig löslich in Fluorwasserstoffsäure. — Es bildet mit positiven Fluorüren Doppelsalze (siehe Palladiumbasen).

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumsalze entstehen. Sogenannte Palladiumbasen.

Nachdem früher Kane, Fehling und Fischer verschiedene sogenannte ammoniakalische Palladiumsalze, durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumsalze dargestellt hatten, sind die Producte dieser Einwirkung neuerlichst von Hugo Müller näher untersucht worden, in der Absicht, zu ermitteln, ob sich unter diesen Producten, den sogenannten Platinbasen analoge Palladiumbasen fänden. Die Untersuchung hat dies in der That erwiesen, wie es bei der Aehnlichkeit zwischen Palladium und Platin vorhergesehen werden konnte. (Fehling, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 39, Seite 110 u. f. Kane, Berzelius' Jahresbericht. Bd. 24, Seite 232. Fischer, Pogg. Annalen. Bd. 71. Seite 431. H. Müller, Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 86, Seite 341).

Die, durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumsalze resultirenden Verbindungen, enthalten zwei Basen, resp. deren Radicale, welche der zweiten und der ersten Reiset'schen Platinbase entsprechen.

Müller nennt die, der zweiten Reiset'schen Base entsprechende Palladiumbase: Palladammin und giebt ihr die Formel: $\left.\begin{matrix}H_3\\Pd\end{matrix}\right\}NO$, nach welcher sie ein Ammoniumoxyd ist, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Palladium vertreten. Der rationelle Name wäre hiernach Palladammoniumoxyd. Sie kann als ein mit Ammoniak gepaartes Palladiumoxydul betrachtet werden, als Ammin-Palladiumoxydul: $H_3N\frown PdO$, und dieser Name soll hier gebraucht werden. Nach Gerhardt wird die Base Palladosammin sein: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pd\end{matrix}\right\}N, HO$ (S. 846 u. f.).

Die der ersten Reiset'schen Platinbase entsprechende Palladiumbase wird von Müller Palladdiammin genannt und ihr die Formel: $\left.\begin{matrix}H_2\\Pd\\H_4N\end{matrix}\right\}NO$ gegeben, nach welcher sie ein Ammonium darstellt, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Palladium, 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Ammonium vertreten ist. Der rationelle Name wäre hiernach Ammonio-Palladammoniumoxyd. Sie kann als ein mit 2 Aeq. Ammoniak gepaartes Palladiumoxydul betrachtet werden, als Diammin-Palladiumoxydul: $2H_3N\frown PdO$. Gerhardt wird die Base Dipalladosammin nennen $\left.\begin{matrix}H_5\\Pd\end{matrix}\right\}N_2, HO$ (a. a. O.).

Ammin - Palladiumverbindungen; Palladamminverbindungen; Palladammoniumverbindungen. — Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür, Palladiumbromür u. s. w. und auf Palladiumoxydulsalze, wenn das Ammoniak nicht in grossem Uebermaasse vorhanden ist.

Palladiumchlorür - Ammoniak und Ammin-Palladiumchlorür. Giebt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Palladiumchlorür, in der Kälte, Ammoniakflüssigkeit in geringem Uebermaasse, so bildet sich ein rother Niederschlag, der zuerst von Vauquelin beobachtet wurde. Er ist nach dem Trocknen ein krystallinisches fleischrothes oder dunkelrosarothes Pulver und entspricht der Formel: $PdCl, H_3N$.

Kocht man die rothe Verbindung in der Flüssigkeit, aus welcher sie niedergefallen ist, so löst sie sich dem grössten Theile nach auf und aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbe, octaëdrische Krystalle ab, welche ebenfalls der Formel: $PdCl, H_3N$ entsprechen, welche also mit der rothen Verbindung isomer sind.

Aus dem Waschwasser von der rothen Verbindung, so wie aus der Lösung der rothen Verbindung in Ammoniakflüssigkeit (man übersättigt die Palladiumchlorürlösung mit Ammoniakflüssigkeit, so dass sich der Niederschlag auflöst) fällen Säuren ebenfalls die gelbe Verbindung und eben so krystallisirt sie aus, wenn man die rothe Verbindung mit kochendem Wasser behandelt, wobei eine geringe Menge einer braunen Substanz ungelöst bleibt. Fehling giebt auch an, dass die rothe Verbindung, wenn man sie feucht bis 160° C. erhitze, zum grössten Theile gelb werde, dass aber im trocknen Zustande diese Umwandlung erst bei 200° C. erfolge. Säuren lösen sowohl die rothe als die gelbe Verbindung; die Lösung ist braun und Ammoniakflüssigkeit fällt aus derselben stets die rothe Verbindung. Während man also die rothe Verbindung durch Auflösen in heissem ammoniakalischen Wasser und Zusetzen einer Säure zu der Lösung in die gelbe verwandeln kann, lässt sich die gelbe Verbindung, durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniakflüssigkeit in die rothe überführen. Kaltes Wasser und kalte verdünnte Säuren wirken weder auf die rothe noch auf die gelbe Verbindung bedeutend lösend.

Wie schon eben angegeben, wird die rothe Verbindung beim Erhitzen gelb, dann schmilzt sie, giebt Salmiak und Chlor aus und hinterlässt Palladium. Die gelbe Verbindung wird beim Erhitzen in einer Retorte zuerst grün, entwickelt etwas Ammoniak, dann Salzsäure und Stickstoffgas, zuletzt Salmiak und es bleibt Palladium.

Kalilauge löst die gelbe Verbindung reichlich zu einer gelben Flüssigkeit, ohne dass sich, selbst beim Erhitzen, Ammoniak entwickelt. Die rothe Verbindung verhält sich eben so, aber man sieht, dass sie sich zuerst in die gelbe Verbindung verwandelt und daher als solche gelöst wird.

Müller betrachtet nun die rothe Verbindung als Palladiumchlo-

rür-Ammoniak: $PdCl, H_3N$, die gelbe Verbindung als Palladamminchlorür, das ist als Ammin-Palladiumchlorür: $H_3N^\frown PdCl$.

Durch sehr anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Ammin-Palladiumchlorür zersetzt. Es scheidet sich ein brauner Körper aus, der sich wie ammoniakhaltiges Palladiumoxydul verhält, und beim Verdampfen der braunen Flüssigkeit schiessen zuletzt Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür an.

Sauerstoffsäuren veranlassen, bei der Einwirkung auf das Chlorür, die Entstehung eines Sauerstoffsalzes des Ammin-Palladiumoxyduls und von Ammonium-Palladiumchlorür. Am vollkommensten zeigt schweflige Säure diese Einwirkung (siehe unten).

Rührt man das Chlorür in Wasser und leitet man Chlor durch die Flüssigkeit, so färbt sich diese braun, es tritt schwache Gasentwickelung ein und das Chlorür löst sich. Giebt man dann Ammoniakflüssigkeit hinzu, so wird rothes Palladiumchlorür-Ammoniak gefällt. Kocht man die rothbraune Flüssigkeit mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Concentrirt man die Flüssigkeit, so erhält man Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür.

Wird das Einleiten von Chlorgas längere Zeit fortgesetzt, so findet lebhaft Gasentwickelung statt und der Geruch nach Chlorstickstoff wird bemerkbar; lässt man die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, fast schwarze octaëdrische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorid aus, welche, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, diese lebhaft zersetzen, indem sie zu Ammoniak-Palladiumchlorid werden. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor wird auch das Ammonium-Palladiumchlorid zerstört und es bleibt Palladiumchlorid in Lösung.

Ammin-Palladiumbromür: $H_3N^\frown PdBr$. — Die Lösung von Palladiumbromür verhält sich gegen Ammoniak genau wie die Lösung von Palladiumchlorür. Ammoniakflüssigkeit bringt nämlich darin einen rothen krystallinischen Niederschlag hervor und diese rothe Verbindung: Palladiumbromür-Ammoniak, $PdBr, H_3N$, geht unter den nämlichen Umständen in gelbes octaëdrisches Ammin-Palladiumbromür über.

Mit Salzsäure gekocht, entwickelt das Bromür Bromwasserstoffsäure, die Zersetzung ist aber nicht vollständig. Von Essigsäure, schwefliger Säure, Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und von kohlensauren Alkalien wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird Brom frei, und verdampft man die Flüssigkeit, so krystallisirt Ammonium-Palladiumbromür aus. Bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure entstehen dunkelviolette, metallglänzende Krystalle von Ammonium-Palladiumbromür. Aehnlich wie Salpetersäure wirken Brom und Chlor.

Ammin-Palladiumjodür: $H_3N^\frown PdJ$. — Die Verbindung ist schon von Fehling dargestellt und als Palladiumjodür-Ammoniak beschrieben worden. Palladiumjodür löst sich leicht und unter Wärmeentwickelung selbst in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu einer blassgelben Lösung, welche mit Jodwasserstoffsäure oder einer anderen Säure

versetzt, sich plötzlich dunkel färbt und Ammin-Palladiumjodür als rothgelbes Pulver fallen lässt. Es ist schwierig, dasselbe zu trocknen, ohne dass es verändert wird, es muss rasch ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst und schliesslich im Vacuo auf warmem Sande getrocknet werden. Bleibt es längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung, so verwandelt es sich, nach Fehling, in eine rothe Krystallmasse, ohne Aenderung der Zusammensetzung. Lässt man die nicht concentritre Lösung des Jodürs in Ammoniakflüssigkeit längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheidet sich das Jodür in glänzenden, dunkelvioletten Octaëdern aus.

Ammin-Palladiumfluorür. — Bringt man in eine Lösung von Fluorsilber Ammin-Palladiumchlorür, so bildet sich augenblicklich Chlorsilber und die Lösung färbt sich gelb. Durch allmälig zugesetztes Chlorür lässt sich alles Silber als Chlorsilber fällen. Die gelbe Lösung verhält sich wie eine Lösung von Ammin-Palladiumfluorür, aber sie wird beim Verdampfen zersetzt.

Ammin-Palladiumcyanür. Palladiumcyanür-Ammoniak. — Palladiumcyanür löst sich in Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmung; ist nicht zuviel Ammoniak überschüssig, so scheiden sich schon während des Filtrirens der Lösung Krystallnadeln von $PdCy, H_3N$ aus, wahrscheinlich also von Ammin-Palladiumcyanür. Ammoniakflüssigkeit löst die Verbindung; neutralisirt man die Lösung mit Salzsäure, so fällt sie unverändert wieder nieder, übersättigt man mit dieser Säure, so scheidet sich Palladiumcyanür aus. — Der blaue bei Palladiumcyanür erwähnte Niederschlag löst sich ebenfalls in Ammoniakflüssigkeit, und diese Lösung giebt beim Verdampfen lasurblaue Schuppen, welche Kupfer, Palladium, Cyan und Ammoniak enthalten.

Ammin-Palladiumoxydul: $H_3N^\frown PdO$; die Base der Sauerstoffsalze, Müller's Palladamin $\left.\begin{matrix}H_3\\Pd\end{matrix}\right\} NO$ (Palladammoniumoxyd). Die Base kann auf zweierlei Weise isolirt erhalten werden, entweder dadurch, dass man Ammin-Palladiumchlorür mit Wasser anrührt und Silberoxyd zugiebt, oder dadurch, dass man das Schwefelsäure-Salz durch Baryt zerlegt.

In beiden Fällen resultirt eine geruchlose, schwach gelbe Lösung, die stark alkalisch reagirt, herb alkalisch schmeckt und, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theiles erzeugt. Beim Verdampfen der Lösung, behufs der Gewinnung der Base in fester Form, darf man keine höhere Temperatur anwenden und muss man die Luft abschliessen, weil die Base äusserst begierig Kohlensäure anzieht. Man verdampft die Lösung entweder in einer Retorte im Wasserbade oder in flachen Schalen unter einer Glocke über Schwefelsäure. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich aus der dunkelgelb gewordenen Lösung ein Bodensatz ab, der sich nach und nach vermehrt, bis endlich die ganze Flüssigkeit zu diesem Körper eingetrocknet ist. Die er-

haltene Masse erscheint unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch, wenn man kalt über Schwefelsäure verdampft; sie ist harzig, amorph, wenn man beim Verdampfen Wärme anwandte.

Hat man bei dem Verdampfen die Kohlensäure gehörig abgehalten, und Wärme vermieden, so löst sich die Base fast vollständig wieder in Wasser. Ein kleiner Rückstand, welcher bleibt, ist Kohlensäuresalz und Palladiumoxyd.

Im trocknen Zustande absorbirt die Base weniger leicht Kohlensäure und sie hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert. Bei 100° C. erleidet sie keine ersichtliche Zersetzung, aber in höherer Temperatur beginnt sie zu verglimmen, bisweilen so heftig, dass sie umhergeschleudert wird.

Die Lösung des Ammin-Palladiumoxyduls fällt aus Kupfer- und Silbersalzen die Basen, ohne dass ein Ueberschuss derselben die geringste Menge des Niederschlags auflöst.

Versetzt man die Lösung des Ammin-Palladiumoxyduls mit etwas Salmiaklösung, so verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe der Flüssigkeit; erwärmt man, so riecht sie nach Ammoniak, kocht man aber, so entwickelt sich stark Ammoniak und es bildet sich Ammin-Palladiumchlorür, das gelöst bleibt. Setzt man das Kochen so lange fort, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört, so scheidet sich beim Erkalten gelbes krystallinisches Chlorür aus. Auf ähnliche Weise wie Salmiak verhalten sich andere Ammoniaksalze. Die wässerige Lösung der Base absorbirt mit so grosser Schnelligkeit Kohlensäure aus der Luft, dass dieselbe schon nach wenigen Minuten mit Säuren aufbraust.

In der Kälte bewirkt Alkohol keine Zersetzung der Base in ihrer wässerigen Lösung, aber beim Erhitzen scheidet sich metallisches Palladium aus.

Erwärmt man die wässerige Lösung der Base für sich, so bemerkt man keine Zersetzung, aber bei lange anhaltendem Kochen findet Entwicklung von Ammoniak statt und es scheidet sich ein brauner Körper in Flocken aus. Müller meint, dass diese Zersetzung durch eine geringe Menge organischer Stoffe veranlasst werde, denn selbst durch lange fortgesetztes Kochen lässt sich nicht alles Ammin-Palladiumoxydul zersetzen.

Schwefelsaures Ammin-Palladiumoxydul, $H_3N^\frown PdO,SO_3$. Wenn man die Lösungen der Sauerstoffsalze des Palladiumoxyduls, z. B. schwefelsaures oder salpetersaures Palladiumoxydul, auf gleiche Weise mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, wie die Lösungen des Chlorürs, Bromürs u. s. w., so scheiden Säuren aus der ammoniakalischen Lösung kein Sauerstoffsalz des Ammin-Palladiumoxyduls ab, sondern diese bleiben gelöst und lassen sich nicht von dem gleichzeitig entstandenen Ammonsalze trennen.

Das schwefelsaure Ammin-Palladiumoxydul kann entweder durch Sättigen der Base mit Schwefelsäure oder dadurch dargestellt werden, dass man das Chlorür mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd

übergiesst. Das im letzteren Falle entstehende Chlorsilber ist stets etwas gelb gefärbt. Man erhält das Salz aus der Lösung beim Verdampfen in kleinen orangegelben Octaëdern. Es ist ziemlich löslich in Wasser. Die Lösung giebt mit Salmiak, und Chlorüren überhaupt, einen Niederschlag von gelbem Ammin-Palladiumchlorür. Das trockne Salz hält sich noch bei 150° C. unzersetzt, bei 300° C. wird es aber plötzlich mit grosser Heftigkeit zersetzt; es bleibt Palladium zurück.

Schwefligsaures Ammin-Palladiumoxydul; $H_3N^\frown PdO, SO_2$. — Sättigt man die Lösung der Base mit schwefliger Säure und verdampft man in gelinder Wärme, so erhält man das Salz. Löst man das Chlorür in wässriger schwefliger Säure und verdampft man die braungelbe Lösung, so schiessen dunkelorangegelbe Octaëder von schwefligsaurem Ammin-Palladiumoxydul und grüngelbe dünne Blättchen von Ammonium-Palladiumchlorür an. Das erstere Salz kann auch durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol aus der Lösung der beiden Salze abgeschieden werden.

Das schwefligsaure Ammin-Palladiumoxydul ist leicht löslich in Wasser, und stärkere Säuren entwickeln daraus schweflige Säure. Trocken ist das Salz sehr beständig. In höherer Temperatur zersetzt es sich mit ziemlicher Heftigkeit. Es verbindet sich mit Ammoniak sehr leicht zu einem sehr beständigen, farblosen, krystallinischen Salze, von welchem weiter unten die Rede sein wird (siehe Diammin-Platinoxydulsalze).

Salpetersaures Ammin-Palladiumoxydul: $H_3N^\frown PdO, NO_5$. Durch Uebergiessen des Chlorürs mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd resultirt eine gelbe Lösung des Salzes, welche beim Verdampfen Zersetzung erleidet.

Kohlensaures Ammin-Palladiumoxydul: $H_3N^\frown PdO, CO_2$. Die Lösung der Base zieht, wie schon oben mehrfach erwähnt, begierig Kohlensäure aus der Luft an; sie verwandelt sich in eine krystallinische Masse. Das Salz lässt sich auch durch Wechselzersetzung aus dem Chlorür und kohlensaurem Silberoxyd oder aus dem Schwefelsäure-Salze und kohlensaurem Baryt darstellen. Man rührt dazu das Ammin-Palladiumsalz mit Wasser an, setzt einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd oder kohlensaurem Baryt hinzu und filtrirt nach einiger Zeit.

Das trockne Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche aus den Salzen von Kalk, Baryt, Silberoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Kohlensäure-Salze fällt.

Wird die Lösung bei gelinder Temperatur verdampft, so resultiren schön goldgelbe Octaëder, die bisweilen als glimmerartige Schuppen erscheinen.

Diammin-Palladiumverbindungen; Palladdiamminverbindungen; Ammonio-Palladammoniumverbindungen. Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Palladiumchlorür, Palladiumbromür u. s. w. und auf die Palladiumoxydulsalze, wenn Ammoniak in grossem Ueberschusse vorhanden ist, sie entstehen

daher natürlich auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ammin-Palladiumsalze, auf die Salze der vorigen Reihe.

Diammin-Palladiumchlorür; $2 H_3 N^\frown PdCl$. Das von Fehling dargestellte, ammoniakalische Palladiumchlorür-Ammoniak ist dies Chlorür. Gelbes Ammin-Palladiumchlorür absorbirt 1 Aeq. trocknes Ammoniakgas, nimmt aber in feuchtem Ammoniakgase ausser 1 Aeq. Ammoniak auch 1 Aeq. Wasser auf. Die Lösung des gelben Chlorürs in Ammoniakflüssigkeit giebt, wenn sie unter bisweiliger Ersetzung des Ammoniaks verdampft wird, farblose Krystalle, welche ebenfalls 1 Aeq. Wasser enthalten, also der Formel: $2 H_3 N^\frown PdCl + HO$ entsprechen. Dies ist der beste Weg zur Darstellung unseres Chlorürs. Die Krystalle sind grosse fast rechtwinklige Prismen, sie verlieren bei 120° C. 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und werden zu gelbem Ammin-Palladiumchlorür.

Das Diammin-Palladiumchlorür ist im Wasser leicht löslich, wird die Lösung mit irgend einer Säure versetzt, so färbt sie sich goldgelb und setzt krystallinisches Ammin-Palladiumchlorür ab.

Diammin-Palladiumbromür. — Wird die Lösung des Palladiumbromürs mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass versetzt oder Ammin-Palladiumbromür in Ammoniakflüssigkeit gelöst und die farblose Lösung concentrirt, so scheiden sich ansehnlich grosse, tafelartige, fast farblose Krystalle von Diammin-Palladiumbromür aus.

Diammin-Palladiumjodür; $2 H_3 N^\frown PdJ$. Schon von Fehling dargestellt. Die Lösung von Palladiumjodür oder Ammin-Palladiumjodür in concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einer Atmosphäre von Ammoniakgas oder unter Ersetzung des Ammoniaks verdampft, liefert unser Jodür in farblosen Krystallen, welche an der Luft leicht Ammoniak verlieren. Trocknes Palladiumjodür nimmt in Ammoniakgas 2 Aeq. Ammoniak auf.

Diammin-Palladiumfluorür. — Wenn man die, durch Zersetzung von Fluorsilber mit Ammin-Palladiumchlorür erhaltene Lösung (S. 876) mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit vermischt und eindampft, so resultirt Diammin-Palladiumfluorür in farblosen Krystallen, die luftbeständig sind, sich leicht in Wasser lösen und selbst trocken Glas angreifen. Die Lösung giebt, mit Flusssäure versetzt, nicht Ammin-Palladiumfluorür.

Diammin-Palladiumkieselfluorid. — Giebt man zu der Lösung eines Diammin-Palladiumsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von farblosen, ziemlich grossen, perlglänzenden Krystallschuppen, die unlöslich sind in Weingeist, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und sich aus der Lösung in grossen Blättern wieder ausscheiden. Die Lösung des Salzes giebt mit Kieselfluorwasserstoffsäure kein Ammin-Palladiumkieselfluorid, aber Salzsäure fällt daraus allmälig Ammin-Palladiumchlorür.

Diammin-Palladiumoxydul: $2 H_3 N^\frown PdO$. — Das Oxyd des

Diammin-Palladiums, die Base der Sauerstoffsalze, lässt sich aus dem Schwefelsäure-Salze durch Baryt abscheiden. Man giebt zu einer Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul Ammoniakflüssigkeit in Ueberschuss und kocht, fällt aus der Lösung die Schwefelsäure durch Barythydrat und erwärmt, um die kleine Menge Ammoniak zu entfernen, welche von schwefelsaurem Ammon herrührt. Es resultirt eine blassgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse zurücklässt.

Die Lösung der Base ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und fällt aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Thonerde die Basen, fällt aber nicht Silbersalze.

Wird die Lösung stark gekocht, so entwickelt sich etwas Ammoniak und sie färbt sich gelb. Leicht wird sie durch organische Stoffe zersetzt. An der Luft absorbirt sie Kohlensäure, jedoch nicht so stark wie die Lösung des Ammin-Palladiumoxyduls. Mit Säuren kalt genau gesättigt giebt sie Diammin-Palladiumoxydulsalze; ein Ueberschuss von Säure aber, besonders von Wasserstoffsäure, bewirkt sogleich das Zerfallen in Ammoniak und Ammin-Palladiumsalz.

Schwefelsaures Diammin-Palladiumoxydul. — Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul mit Ammoniakflüssigkeit in Ueberschuss, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf und es bildet sich, neben etwas schwefelsaurem Ammon, das schwefelsaure Diammin-Palladiumoxydul. Durch Erwärmen der Lösung mit ein wenig Barythydrat kann man das Ammonsalz zersetzen. Die concentrirte Lösung giebt farblose, prismatische Krystalle die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und welche mit Salzsäure Ammin-Palladiumchlorür liefern.

Schwefligsaures Diammin-Palladiumoxydul: $2\,H_3N^\frown PdO, SO_2$. — Das farblose Salz, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf schwefligsaures Ammin-Palladiumoxydul entsteht, ist unser Salz. Man erhält es auch unmittelbar aus der Base und der Säure. Es krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen und zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Es ist sehr beständig, und wird erst bei 200° C. gelb.

Kohlensaures Diammin-Palladiumoxydul. — Die Lösung der Base, des Diammin-Palladiumoxyduls, zieht aus der Luft Kohlensäure an und trocknet zu einer krystallinischen Salzrinde ein. Man kann das Salz auch durch Zersetzung des Chlorürs mit kohlensaurem Silberoxyd, jedoch nicht völlig frei von Silber erhalten, so wie durch Zersetzung des Schwefelsäure-Salzes mit kohlensaurem Baryt.

Das Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen, die wenige Grade über 100° C. gelb werden. Die Lösung ist farblos, stark alkalisch, fällt Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalksalze.

Als Müller durch Wechselzersetzung von Ammin-Palladiumchlo-

rür und cyansaurem Silberoxyd eine Lösung von cyansaurem Ammin-Palladiumoxydul darstellte und dieselbe bei sehr gelinder Wärme verdampfte, erfolgte plötzlich lebhafte Entwickelung von Kohlensäuregas und die rückständige Flüssigkeit gab dann bei weiterem Verdunsten kohlensaures Diammin-Palladiumoxydul. Die Cyansäure war also in Ammoniak und Kohlensäure zerfallen.

Wie Ammoniak sich mit Palladiumchlorür u. s. w. als Paarling verbinden kann, so können dies auch Aethylammin, Anilammin u. s. w.

Legirungen des Palladiums. Das Palladium lässt sich mit den schmelzbaren Metallen zusammenschmelzen, und giebt damit Legirungen, welche im Allgemeinen von geringem Interesse sind.

Eine Legirung von 24 Palladium, 44 Silber, 72 Gold und 92 Kupfer ist, als ganz vorzüglich für Zapfenlager in Uhren geeignet, empfohlen worden. — Eine Legirung von Palladium und Nickel soll sehr glänzend und dehnbar sein. — Eine Legirung von 1 Palladium und 100 Stahl soll für Instrumente geeignet sein. — Mit Platin schmilzt das Palladium zu einer grauen Legirung. — Eine Legirung von 1 Silber und 9 Palladium wird von Zahnärzten benutzt.

Zur Bestimmung und Scheidung des Palladiums. — Man fällt das Palladium aus den Lösungen, in denen es gewöhnlich als Chlorür oder als salpetersaures Palladiumoxydul enthalten ist, meistens durch Cyanquecksilber, als Palladiumcyanür. Die Lösung wird vor der Fällung mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der hellgelbe Niederschlag wird ausgesüsst, getrocknet und geglüht; es bleibt metallisches Palladium zurück.

Liegen Palladiumverbindungen zur Analyse vor, welche beim Erhitzen für sich oder in einem Strome Wasserstoffgas metallisches Palladium geben, so wird natürlich dieser kürzere Weg zur Analyse eingeschlagen. Sind dem reducirten Palladium noch lösliche Salze beigemengt, wie es z. B. der Fall ist, wenn die Verbindungen des Palladiumchlorürs mit Chlorkalium u. s. w. in Wasserstoffgas geglüht werden, so entfernt man diese durch Wasser.

Die Scheidung des Palladiums von anderen Metallen lässt sich ebenfalls häufig durch Cyanquecksilber ausführen.

Da das Palladium aus der Lösung seiner Salze durch Schwefelwasserstoff als Schwefelpalladium gefällt wird, so kann die Scheidung desselben von den dadurch nicht fällbaren Metallen auch mittelst Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt werden.

Ameisensaures Kali reducirt das Palladium aus den Lösungen seiner Salze beim Erwärmen, was ebenfalls einen Weg zur Scheidung abgiebt, so z. B. von Kupfer, welches mit dem Palladium durch Cyanquecksilber niedergeschlagen wird, bei welchem also die Scheidung durch Cyanquecksilber nicht anwendbar ist.

Von den Metallen, welche durch Schmelzen mit zweifach-schwe-

felsaurem Kali nicht angegriffen werden, z. B. Platin, Gold, Iridium, lässt sich das Palladium auf diese Weise trennen. Das Palladium wird dadurch in schwefelsaures Palladiumoxydul verwandelt.

Iridium.

Zeichen: Ir. — Aequivalent: 98,56 oder 1232.

Das Iridium ist im Jahre 1803 von Smithson Tennant entdeckt worden. Er gab ihm den Namen von der Manchfaltigkeit der Farben, welche seine Lösungen zeigen.

Das Material für die Gewinnung des Iridiums sind theils die Körner vom Osmium-Iridium, welche sich dem Platinerze beigemengt finden und welche sich durch weissere Farbe, grössere Härte und durch ihr blättriges Gefüge von den Körnern des gediegenen Platins leicht unterscheiden, theils das Osmium-Iridium, welches in den Körnern des gediegen Platins gleichsam eingesprengt vorkommt. In einigen Platinerzen am Ural finden sich auch Körner von Iridium-Platin, welche gegen 80 Proc. Iridium enthalten, bisweilen Fragmente von Octaëdern erkennen lassen und sich durch weissere Farbe und durch das grosse specifische Gewicht von 22,66 auszeichnen (Breithaupt, Rose).

Clauss fand in einem aus glänzenden sechsseitigen Tafeln bestehenden Osmium-Iridium:

Osmium . . .	27,32
Iridium	55,24
Ruthenium . . .	5,85
Platin	10,08
Rhodium	1,51
	100,00.

Beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser werden die Körner des Osmium-Iridiums und des Iridium-Platins nicht angegriffen, und auch das Osmium-Iridium aus den Körnern des gediegenen Platins bleibt in Gestalt schwarzer Schuppen zurück. Dieser Rückstand von der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ist es, welcher auf Iridium verarbeitet wird und welcher auch zur Darstellung von Osmium und Ruthenium, auch Rhodium dient (siehe Fremy, Journal für praktische Chemie Bd. 62, S. 340).

Eine einfache Methode zur Verarbeitung dieses Rückstandes verdanken wir Wöhler. Man mengt denselben, am besten nachdem er in einem gusseisernen Mörser möglichst fein gepulvert und hierauf, zur Entfernung des Eisens, mit Salzsäure behandelt worden ist, innig mit dem gleichen Gewichte ausgetrockneten Kochsalzes, giebt das Gemenge in ein Glasrohr oder Porzellanrohr, welches durch Kohlen zum Glühen erhitzt werden kann (z. B. in dem Liebig'schen Verbrennungsofen), verbindet das eine Ende desselben mit einem Gasentbindungsgefässe.

worin ein Gemisch zur Entwickelung von Chlorgas sich befindet, das andere Ende aber mit einer tubulirten Vorlage, in deren Tubulus ein Gasleitungsrohr befestigt ist, welches in verdünnte Ammoniakflüssigkeit taucht. Bei gelinder Rothglühhitze lässt man dann einen mässigen Strom Chlorgas über das Gemenge gehen, so lange als dasselbe noch absorbirt wird. Die Metalle werden in Chlormetalle verwandelt, das Chlorosmium giebt mit dem Wasserdampfe, welcher dem Chlorgase beigemischt ist, Osmiumsäure, Salzsäure und Osmium, welches letztere sich wieder mit Chlor verbindet u. s. w. Die Osmiumsäure, da sie flüchtig ist, setzt sich theils in der Vorlage in Krystallen an, theils wird sie von der Ammoniakflüssigkeit gebunden (weitere Bearbeitung auf Osmium siehe bei Osmium).

Der Rückstand in dem Rohre wird mit kaltem destillirten Wasser behandelt; fremdartige Beimengungen und grössere Blättchen des Osmium-Iridiums, welche nicht zersetzt wurden, bleiben ungelöst, Natrium-Iridiumchlorid und Natrium-Rutheniumsesquichlorür lösen sich auf, nebst etwas Osmiumsäure, entstanden durch Zersetzung des Chlorosmiums.

Zu der concentrirten, rothbraunen, fast undurchsichtigen Lösung, setzt man einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit und erwärmt sie in einer Schale. Hierbei fällt ein voluminöser schwarzbrauner Niederschlag heraus, bestehend aus Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd, auch etwas Iridiumoxyd, von dessen weiterer Bearbeitung beim Ruthenium gesprochen werden soll.

Die Auflösung von Natrium-Iridiumchlorid versetzt man nun mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, dampft sie zur Trockne ab, wobei sich ein blauschwarzer Niederschlag abscheidet, glüht die getrocknete Masse schwach in einem Tiegel und behandelt sie, nach dem Erkalten, mit heissem Wasser, welches kohlenschwarzes natronhaltiges Iridiumsesquioxydul, mit Eisenoxyd verunreinigt, zurücklässt. Man reducirt dies, nach dem Auswaschen und Trocknen, in einem Glasrohre bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoffgas, und zieht hierauf das dem Iridium beigemengte Natron mit Wasser, das Eisenoxyd mit Salzsäure, eine geringe Menge vorhandenes Platin mit schwachem Königswasser aus.

Man kann auch den wässerigen Auszug des Rückstandes von der Behandlung mit Chlorgas in dem Glasrohre oder Porzellanrohre mit concentrirter Salpetersäure vermischen und destilliren, wobei Osmiumsäure in Wasser gelöst, übergeht, und die concentrirte Flüssigkeit aus der Retorte, noch heiss, mit einer gesättigten Salmiaklösung versetzen, wodurch sich ein grosser Theil des Iridiums, beim Erkalten, als schwarzrothes Ammonium-Iridiumchlorid ausscheidet, welches, ausgewaschen und geglüht, graues schwammiges Iridium hinterlässt, das von Ruthenium und Rhodium auf unten angegebenem Wege befreit wird. Die übrige Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron versetzt und wie oben angegeben weiter behandelt.

Noch bequemer als die Wöhler'sche Methode zur Aufschliessung des Osmium-Iridiums oder der Platinrückstände dürfte die von Fritzsche empfohlene Methode sein, bei welcher namentlich die so lästige und schwierige Pulverung umgangen wird. Man schmilzt, nach derselben, in einem geräumigen Tiegel von Porzellan oder Eisen gleiche Theile Kalihydrat und chlorsaures Kali über der Spirituslampe zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse ohngefähr das Dreifache des Gewichts Osmium-Iridium, in dem natürlichen Zustande, das heisst, ohne es zu zerkleinern, ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwickelung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch sogleich die Einwirkung auf das Osmium-Iridium, welche sich durch gelbbraune Färbung zu erkennen giebt. Die Masse fängt nun, bei einer verhältnissmässig nur wenig erhöhten Temperatur, so stark zu schäumen an und zu steigen, dass man das Feuer mässigen muss, und wird dabei, während sie anfangs dünnflüssig war, immer dickflüssiger. Wenn das Osmium-Iridium darin nicht mehr zu Boden sinkt, bedarf man des Erhitzens fast nicht mehr, die Einwirkung geht energisch weiter fort, die Masse wird schwarz und die Operation nähert sich ihrem Ende, welches eingetreten ist, sobald das Schäumen aufhört und die Masse fest wird. Bis zu diesem Punkt hat keine Entwickelung von Osmiumsäuredämpfen stattgefunden, allein mit dem Festwerden der Schmelze beginnt dieselbe und steigert sich beim fortgesetzten Erhitzen. Dies fortgesetzte Erhitzen, wodurch die Masse in Wasser leichter löslich wird, ist indess nicht nothwendig.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser übergossen und gelinde erwärmt. Die Lösung wird, nachdem sich alles Salz aufgelöst hat, so trübe wie sie ist, in eine Flasche abgegossen und diese verstopft. Das Ungelöste behandelt man noch einigemal mit wenigem warmen Wasser und fügt diese Auszüge dem ersteren Auszuge hinzu.

Was zurückbleibt, ist Iridiumoxyd (auch saures iridiumsaures Kali?) und unangegriffenes Osmium-Iridium; man trennt das erstere durch Abschlämmen und behandelt das letztere wieder mit chlorsaurem Kali und Kalihydrat. Es wird nämlich bei dem Schmelzen nur ohngefähr $^1/_{10}$ des angewandten Osmium-Iridiums zersetzt, man wendet aber absichtlich davon einen grossen Ueberschuss an, weil sich um so mehr oxydirt je grösser die Oberfläche ist.

Die abgegossene Lösung ist nach dem Klären, wobei sich daraus Iridiumoxyd, vermengt mit Osmiumoxyd, abgesetzt hat, schön pomeranzengelb und enthält dann ruthensaures und osmiumsaures Kali. Bei genauer Sättigung mit Salpetersäure schlägt sich daraus Ruthenoxyd nieder und osmiumsaures Kali bleibt in Lösung (siehe Ruthenium). Ueber die weitere Verarbeitung des erhaltenen Iridiumoxyds sind von Fritzsche keine Mittheilungen gemacht worden; sie ergiebt sich theils aus dem

oben Mitgetheilten, theils aus dem Folgenden (Berzelius, Jahresbericht Bd. 27, S. 129).

Fremy empfiehlt, die Platinrückstände in einem Strome Luft zu rösten (Journ. für prakt. Chem. Bd. 62, S. 342). Man giebt die Rückstände in ein Porzellanrohr oder besser Platinrohr, das, in einem Ofen liegend, bis zum Rothglühen erhitzt werden kann und saugt mittelst eines Aspirators Luft durch dasselbe, welche man durch ein Rohr mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein hat gehen lassen, um sie von organischen Stoffen zu befreien. Zwischen dem Aspirator und dem Rohre befindet sich eine Reihe von Ballons zur Condensation der Osmiumsäure, und in dem Theile des Rohrs, welcher aus dem Ofen hervorragt, sind einige Porzellanstücke gebracht, welche sich während der Operation mit schönen Krystallen von Rutheniumoxyd überziehen. Dies Oxyd ist zwar nicht flüchtig, wird aber von den Dämpfen der Osmiumsäure mit fortgerissen. Um die letzten Spuren der Osmiumsäure zu verdichten, lässt man die aus den Ballons tretende Luft durch Kalilauge gehen, ehe sie in den Aspirator gelangt.

Die Röstung bietet keine Schwierigkeiten dar: sie liefert 1) sehr reine Osmiumsäure, deren Menge oft über 40 Proc. der Platinrückstände beträgt; 2) osmiumsaures Kali (in der Kalilauge) aus welcher sich leicht das Osmium gewinnen lässt. Man kann zunächst die Lösung mit einigen Tropfen Alkohol erhitzen, um osmigsaures Kali zu bilden, welches krystallisirt und in weingeisthaltigem Wasser unlöslich ist; 3) krystallisirtes Rutheniumoxyd; 4) eine Legirung von Iridium und Rhodium als Rückstand in der Röhre, welcher oft mit Rutheniumoxyd gemengt ist und auch Spuren von Osmium enthält.

Man entfernt nun aus dem Rückstande zuerst das Rutheniumoxyd durch Erhitzen mit schmelzendem Kali, welches das Oxyd auflöst. Dann wird die Legirung mit Salpeter geschmolzen und die Masse mit kochendem Wasser behandelt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten oft Krystalle von osmigsaurem Kali aus. Den Rückstand behandelt man mit Königswasser, wodurch das Iridium in Chlorür verwandelt wird, das sich mit dem Chlorkalium zu einem Doppelchlorür verbindet, welches in kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Der noch unlösliche Rest wird schliesslich mit Kochsalz gemengt und nach dem Verfahren von Wöhler (siehe oben) in einem Strome Chlorgas erhitzt. Es bildet sich ein Doppelsalz von Chlornatrium und Chlorrhodium, das in Wasser löslich ist und sich aus der Lösung in violetten octaëdrischen Krystallen ausscheidet, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen.

Clauss entfernt zuerst die in den Platinrückständen vorkommenden, die Verarbeitung erschwerenden Beimengungen — den Gyps, die Silicate, das Chromeisen — welche zwei Dritttheile des Gewichts der Rückstände ausmachen, durch die Operation des Schlämmens. Wenn man dabei das Zurückbleibende wiederholt in einer Porzellanreibschale

mit Wasser zerreibt und wieder schlämmt, so resultirt endlich fast reines Osmium-Iridium in glänzenden Flittern.

Ein Theil dieses gereinigten Osmium-Iridiums wird nun mit zwei Theilen Salpeter und einem Theile Aetzkali in einem grossen Silbertiegel, oder in dessen Ermangelung in einem Tiegel von Schmiedeeisen eine Stunde hindurch der Rothglühhitze ausgesetzt. Man giesst dann die Schmelze in eine Schale von Eisenblech, zerstösst die erkaltete Masse zu einem gröblichen Pulver, bringt dies in eine Flasche mit destillirtem Wasser, füllt die Flasche völlig an, verschliesst sie mit Glasstöpsel und stellt sie an einen dunkeln Ort. Nach 12 Stunden ist Lösung erfolgt und hat sich die Flüssigkeit geklärt. Man zieht nun die klare, orangefarbene Lösung von osmiumsaurem und rutheniumsaurem Kali mittelst eines Hebers vom Bodensatze ab, und schlämmt den aufgeschlossenen schwarzen, pulverigen Antheil des Bodensatzes (Oxyde der Platinmetalle) vom unangegriffenen Osmium-Iridium ab. Letzteres unterwirft man einer nochmaligen Schmelzung mit Salpeter und Aetzkali, wodurch es bis auf einige der grössten Körner vollständig aufgeschlossen wird.

Die erhaltene Lösung wird auf Osmium und Ruthenium verarbeitet (siehe diese). Das schwarze Pulver wird mit Königswasser destillirt, wobei es sich unter Verflüchtigung von viel Osmiumsäure löst, bis auf einen kleinen Rückstand von unreinem Rhodiumoxyd. Diese Lösung bringt man durch Verdampfen auf ein sehr geringes Volumen, vermischt sie dann mit concentrirter Salmiaklösung, stellt sie einige Tage hin, damit sich die Doppelchloride der Platinmetalle möglichst vollständig ausscheiden, bringt diese auf ein starkes Filter und wäscht sie mit verdünnter Salmiaklösung ab, bis diese farblos abläuft. Chlorkupfer, Chloreisen, Chlorchrom werden dadurch vollständig entfernt.

Die zurückbleibenden Doppelchloride zieht man nun wiederholt mit wenigem Wasser aus, indem man das Wasser stets längere Zeit damit stehen lässt. Alles Rutheniumsalz löst sich neben etwas Iridiumsalz; was zurückbleibt ist ein Gemenge von Iridiumsalz und Platinsalz, welches geglüht platinhaltiges Iridium hinterlässt, zweckmässiger aber zuvor auf unten angegebene Art und Weise weiter verarbeitet wird. Die rutheniumhaltige Lösung wird erhitzt; sie färbt sich schwarz und trübt sich; man fügt etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu, wodurch das meiste Ruthenium als schwarzer, flockiger, leicht zu trennender Niederschlag gefällt wird. In der Flüssigkeit bleibt das Iridium mit kleinen Mengen Ruthenium; man dampft sie ab und verarbeitet den Rückstand mit dem übrigen Iridiumsalze.

Das gewonnene Iridium enthält häufig geringe Mengen der Metalle, die mit ihm vorkommen; es muss deshalb, um es vollkommen rein zu erhalten, noch Reinigungsprocessen unterworfen werden.

Die letzten Spuren von Osmium entfernt man, nach Berzelius, aus dem Iridium dadurch, dass man es im porösen Zustande in einem Strome Chlorgas erhitzt. Es entstehen Chloriridium und Chlor-

osmium, von denen das letztere durch den Gasstrom weggeführt wird. Aus dem Chloriridium erhält man das Iridium durch sehr starkes Glühen oder durch schnelles Erhitzen in Wasserstoffgas, wobei es als graue, dem Platinschwamm ähnliche Masse zurückbleibt.

Durch wiederholtes Schmelzen des Iridiums mit Salpeter u. s. w. wird neben dem Osmium auch das Ruthenium vollständig entfernt.

Rhodium kann aus dem Iridium durch anhaltendes und wiederholtes Schmelzen mit dem vierfachen Gewichte zweifach schwefelsauren Kalis getrennt werden, welches beide Metalle oxydirt, aber nur das Oxyd des ersteren auflöst. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Iridiumoxyd zurück, Rhodiumoxyd geht in Lösung.

Platin lässt sich durch wiederholte Behandlung mit Königswasser entfernen.

Sehr rein wird das Iridium aus dem Kalium-Iridiumsesquichlorür erhalten, indem dies Doppelchlorür leicht völlig rein darzustellen ist. Man stellt sich zuerst Kalium-Iridiumchlorid dar, z. B. durch Glühen von Iridium mit Chlorkalium in einem Strome Chlorgas (siehe oben), zerreibt dasselbe, übergiesst es mit 8 Thln. Wasser und leitet so lange Schwefligsäuregas durch die Flüssigkeit, bis fast alles mit olivengrüner Farbe gelöst ist. Das Chlorid wird dabei unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure in Sesquichlorür umgewandelt. Enthält das Chlorid auch nur geringe Beimengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium, so bleiben diese ungelöst zurück, weil die Doppelchloride derselben bei gewöhnlicher Temperatur von der schwefligen Säure nicht verändert werden, und um so weniger in Wasser löslich sind, je gesättigter dieses mit einem anderen Salze ist. Das Iridiumsalz wird am leichtesten reducirt und in lösliches Sesquichlorürsalz verwandelt; trägt man daher Sorge, noch einen Theil desselben unzersetzt zu lassen, so wird die Lösung nur Iridiumsalz enthalten (Clauss, Journ. für prakt. Chemie Bd. 42, S. 251; Berzelius, Jahresbericht Bd. 25, S. 298). Giebt man nun zu der Lösung, bis zur Neutralisation der freien Säure, eine möglichst concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von hellolivengrüner Farbe, bestehend aus kleinen demantglänzenden Prismen von Kalium-Iridiumsesquichlorür (siehe dies), welches, mit kohlensaurem Natron gemengt und heftig geglüht, oder unter Wasserstoffgas erhitzt, metallisches Iridium hinterlässt, gemengt mit Salzen, die durch Wasser zu entfernen sind.

Noch besser gelingt nach Clauss die Reindarstellung des Iridiums auf folgende Weise. Man übergiesst Iridiumsalmiak (Ammonium-Iridiumchlorid) wie er z. B. platinhaltig bei der Verarbeitung der Platinrückstände nach dem Verfahren von Clauss erhalten wird (siehe oben) in einer Porzellanschale mit 12 Thln. Wasser, erhitzt zum Sieden, giebt nach und nach gesättigtes Schwefelwasserstoff-Wasser hinzu, bis alles Salz zu einer grünlichen, von ausgeschiedenem Schwefel milchigen Flüs-

sigkeit gelöst ist. Das Iridiumchloridsalz wird dabei, wie durch schweflige Säure, in leicht lösliches Sesquichlorürsalz umgewandelt. Die Lösung wird, nach dem Filtriren, mit concentrirter Salmiaklösung vermischt, oder man löst darin gepulverten Salmiak auf, wodurch Platinsalmiak gefällt wird. Durch Concentriren der Flüssigkeit und Stehenlassen gelingt es alles Platin zu entfernen. In der vom Platinsalmiak abfiltrirten Lösung verwandelt man nun das Iridiumsesquichlorür durch Erhitzen mit Salpetersäure in Iridiumchlorid, wonach Iridiumsalmiak als schwarzes krystallinisches Pulver herausfällt. Nach dem Waschen mit verdünnter Salmiaklösung ist das Salz so gut wie völlig rein, giebt es also, wie eben angegeben, geglüht reines Iridium. Man kann es indess nochmals durch Schwefelwasserstoff dechlorisiren und aus der Lösung, nach Zusatz von Salmiak, Ammonium-Iridiumsesquichlorür krystallisiren lassen. — Auf ganz gleiche Weise lässt sich auch Kaliumiridiumchlorid reinigen.

Das Iridium ist im hohen Grade strengflüssig, noch strengflüssiger als Platin. Wird das pulverige oder schwammige Iridium feucht stark zusammengepresst und hierauf in einem Gebläseofen bis zum Weissglühen erhitzt, so erhält man eine Metallmasse von solchem Zusammenhange, dass sie sich poliren lässt. Children gelang es, durch eine äusserst kräftige Volta'sche Batterie, das Iridium zu Kugeln zu schmelzen, und auch Bunsen und Hare erhielten vor dem Knallgasgebläse Kugeln von Iridium. Bei dem Schmelzen absorbirt es, wie das Silber, Sauerstoffgas, und beim Erkalten zeigt es die Erscheinung des Spratzens. Aus diesem Grunde sind die Kugeln des geschmolzenen Iridiums voller Höhlungen und ist ihr specifisches Gewicht nicht höher als 15,9 (Bunsen) oder 18,68 (Children), während das specifische Gewicht des platinhaltigen gediegenen Iridiums 22,6 ist. Hare fand indess das specifische Gewicht des geschmolzenen Metalls bei mehreren Versuchen 21,83. Es ist fast silberweiss, spröde, auf dem Bruche feinkörnig, härter als Eisen, lässt sich feilen.

Wie das Platin kann auch das Iridium in höchst feiner Zertheilung, in der Gestalt eines höchst zarten schwarzen Pulvers, als ein Iridiummohr erhalten werden. Digerirt man Iridiumsesquioxydul (Iridiumoxydul) mit Ameisensäure, so lange sich Kohlensäure entwickelt, so resultirt ein dunkelschwarzes, stark abfärbendes Pulver von Iridiummetall, ein Iridiummohr, welcher, wie der Platinmohr, Gase mit grosser Begierde absorbirt und die Entzündung des Wasserstoffgases veranlasst. Auch das Sesquichlorür giebt, auf gleiche Weise behandelt, einen Iridiummohr, und ein solcher resultirt auch beim Erhitzen der Lösung des schwefelsauren Iridiumoxyds mit Weingeist, oder wenn man die mit Weingeist gemischte Lösung des Salzes dem Sonnenlichte aussetzt (Berzelius, Döbereiner).

Im geglühten Zustande wird das Iridium von keiner Säure angegriffen, selbst nicht von Königswasser, und bleibt es bei jeder Temperatur unverändert. Das aus dem Chlorür bei niederer Temperatur re-

ducirte, feinzertheilte Metall oxydirt sich langsam beim Erhitzen, und färbt Königswasser braun. Der Iridiummohr löst sich in Königswasser auf.

Um aus dem unlöslichen Iridium eine auflösliche Iridiumverbindung zu erhalten, wird dasselbe entweder in fein gepulvertem Zustande mit Kochsalz oder Chlorkalium gemengt in einem Strome Chlorgas geglüht, wodurch auflösliches Doppelchlorid entsteht (siehe oben) oder schmilzt man dasselbe mit Kalihydrat oder Salpeter, oder mit einem Gemenge beider, wodurch kalihaltiges Iridiumoxyd (auch wohl saures iridiumsaures Kali?) erhalten wird, welches sich in diesem Zustande in Säuren auflöst.

Das fein zertheilte Iridium, auch die Oxyde desselben, geben, nach Frick, die schönste schwarze Farbe auf Porzellan.

Verbindungen des Iridiums.

Die früheren, vorzugsweise von Berzelius ausgeführten Untersuchungen der Iridium-Verbindungen sind sicher meistens mit ruthenhaltigen Materialien ausgeführt und bedürfen also einer Wiederholung. Später hat sich Clauss damit beschäftigt, und zum Theil schon Resultate erhalten, welche von den früheren sehr abweichen (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 247; Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 107 und 168; Bd. 42, S. 353 u. f.; Clauss, Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle. Dorpat 1854).

Verbindungen mit Sauerstoff.

Mit Sauerstoff giebt das Iridium das Oxydul: IrO, das Sesquioxydul: Ir_2O_3, das Oxyd: IrO_2 und die Iridiumsäure: IrO_3 (Clauss).

Iridiumoxydul: IrO. — Das Iridiumoxydul Berzelius' existirt, nach Clauss, nicht, da das Chlorür, durch dessen Zersetzung mit Kali es dargestellt wurde, nicht das Chlorür: $IrCl$ ist (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 107 und 168). Das Oxydul ist bis jetzt nur in einigen Schwefligsäure-Doppelsalzen bekannt, aus denen sich indess die schweflige Säure nicht durch Salzsäure abscheiden lässt. Sie entstehen durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Iridiumsesquichlorür und finden sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung dieses Salzes. Ihre Zusammensetzung ist theilweise höchst complicirt; ich muss in Bezug darauf und auf ihre Darstellung auf die Abhandlung von Clauss verweisen (Journ. für prakt. Chem. Bd. 42, S. 353 ff.).

Iridiumsesquioxydul: Ir_2O_3. — Diese Oxydationsstufe wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kalium-Iridiumsesquichlorür und kohlensaurem Natron in einem Strome Kohlensäuregas und Behandeln des Rückstandes mit Wasser. Es bleibt als schwarzes Pulver

zurück. Auch durch Erhitzen des Kalium-Iridiumchlorids mit kohlensaurem Natron u. s. w. wird es als blauschwarzes Pulver erhalten, aus welchem das dabei befindliche Natron durch Digestion mit Salpetersäure entfernt werden kann.

In starker Glühhitze zerfällt das Iridiumsesquioxydul in Sauerstoff und Metall; von Wasserstoff wird es sehr leicht, selbst ohne Anwendung von Wärme, reducirt. Mit brennbaren Körpern verpufft es heftig. In Säuren ist es vollkommen unlöslich, und selbst schmelzendes zweifach schwefelsaures Kali wirkt nicht darauf (Scheidung des Rhodiums von Iridium).

Von dem Iridiumsesquioxydul existirt ein Hydrat von weisser, ins Grünliche spielender Farbe, dass jedoch schwer darzustellen ist, weil es sich sehr leicht oxydirt und in das blaue Oxydhydrat übergeht. Wird eine Lösung von Iridiumsesquichlorür mit Kali behandelt, so entsteht kein Niederschlag, erst bei anhaltendem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau und lässt hierauf ein dunkelblaues Oxyd fallen, indem Sauerstoff absorbirt wird (siehe Iridiumoxyd). Auch die Lösung von Kalium-Iridiumsesquichlorür erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung von einem Uebermaasse an Kali; wird aber die Lösung erwärmt, so bemerkt man eine Farbenveränderung von Olivengrün in schwaches Gelb. Dies ist der Zeitpunkt, wo auch das Sesquichlorür zersetzt und Sesquioxydul abgeschieden wird; allein dies löst sich in dem Kali und es findet daher keine Fällung statt. Tröpfelt man aber jetzt vorsichtig eine Säure zu, so scheidet sich weisslichgrünes Sesquioxydulhydrat ab, das sich aber sehr bald, unter Sauerstoff-Absorption, erst hellblau, dann dunkelblau färbt, indem es in Oxydhydrat übergeht. Nur im *status nascens* löst sich das Hydrat in Kali, einmal abgeschieden ist es darin unlöslich. Das braune Sesquioxydulhydrat, dessen Berzelius erwähnt, ist Ruthensesquioxydulhydrat (Clauss a. a. O.).

Iridiumoxyd: IrO_2. — Dies Oxyd ist die wichtigste und am leichtesten darstellbare Oxydationsstufe des Iridiums. Es wurde zu einer Zeit für eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul genommen (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 104). Das Hydrat des Oxyds wird erhalten, wenn man die Lösung, gleichviel welcher Chlorverbindung des Iridiums mit Alkalien vermischt und längere Zeit erhitzt. War das Sesquichlorür angewandt, so findet die Ausscheidung unter Absorption von Sauerstoffgas statt (siehe oben).

Das Hydrat fällt als ein voluminöser indigblauer Niederschlag nieder und enthält immer, auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen, 3 bis 4 Proc. Alkali. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel: $IrO_2 + 2HO$ ausgedrückt.

Beim Erhitzen in einem Strome Kohlensäuregas zeigt es momentanes Erglühen, wird schwarz, wasserleer, unlöslich in Säuren und verliert 1 bis $1^1/_2$ Proc. Sauerstoff. Das Hydrat löst sich, obgleich langsam,

vollständig in Salzsäure mit indigblauer Farbe; die Lösung wird später chromgrün und nimmt beim Erhitzen die Farbe des gewöhnlichen braunrothen Chlorids an. In verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure ist es unlöslich.

Wird das Iridiumsulfuret: IrS_2 durch Salpetersäure oxydirt und die Salpetersäure verdampft, so erhält man schwefelsaures Iridiumoxyd.

Iridiumsäure: IrO_3. — Berzelius erwähnt eines Sesquioxyds von der Formel: IrO_3, welches er durch Zersetzung des Kalium-Iridiumsesquichlorids mit Kali erhalten hat. Nach Clauss existirt dies letztere Salz nicht; was Clauss nach Berzelius' Vorschrift erhielt, war ein Ruthenchloridsalz (Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 102).

Glüht man 1 Thl. Iridium mit 5 bis 6 Thln. Salpeter mehrere Stunden im Silbertiegel, so erhält man eine schwarzgrüne Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tiefblauer Farbe löst, während ein schwarzes krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die Lösung enthält basisches iridiumsaures Kali, das Ungelöste ist saures iridiumsaures Kali (siehe oben S. 884). Dies letztere ist nach dem Auswaschen vollkommen neutral und geschmacklos, entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure sehr viel Chlor und löst sich, wenngleich sehr langsam, mit indigblauer, sehr intensiver Farbe vollkommen auf. Die Lösung, welche das Chlorid: $IrCl_2$ enthält, verändert allmälig die Farbe, wie es oben bei Iridiumoxyd gesagt, und setzt dann Kalium-Iridiumchlorid ab.

Verbindungen mit den Halogenen.

Iridiumchlorür: $IrCl$. — Berzelius giebt an, das Chlorür durch Erhitzen des fein zertheilten Metalls in einem Strome Chlorgas als olivengrüne Masse erhalten zu haben; nach Clauss resultirt aber auf diese Weise nur ein Gemenge von Sesquichlorür und Iridium (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 107). — Nach Skoblikoff bleibt des Chlorür als brauner harziger Rückstand, wenn man Iridiumchlorid erhitzt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd, 84, S. 275; siehe unten Iridiumbasen).

Iridiumsesquichlorür: Ir_2Cl_3. — Es entsteht beim Erhitzen von zertheiltem Iridium in Chlorgas. Die vollständige Umwandlung des Metalls in das Sesquichlorür gelingt indess nicht, weil die Temperaturen, bei denen es gebildet und zersetzt wird, sehr nahe zusammenliegen. Alkalien wirken nur wenig auf das so erhaltene Sesquichlorür, nur ein geringer Theil davon wird zersetzt, das ausgeschiedene Sesquioxydul färbt die Masse schwarz. In der Kalilauge bleibt ein Theil des Sesquioxyduls gelöst, die Flüssigkeit färbt sich anfangs rosenroth, dann violett, zuletzt indigoblau. Säuren fällen aus dieser Lösung blaues Oxydhydrat.

Nach Berzelius enthält die braune Lösung des beim Glühen von

Iridium mit Salpeter und Auswaschen der Masse mit Wasser bleibenden Oxyds in Salzsäure das Sesquichlorür. Nach Clauss kommt die braune Farbe der Ruthenverbindung zu.

Kalium-Iridiumsesquichlorür. Die Darstellung dieses interessanten Doppelchlorids ist schon oben (S. 887) mitgetheilt worden. Es löst sich bei der Behandlung des Kalium-Iridiumchlorids mit schwefliger Säure und fällt beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Kali in olivengrünen demantglänzenden Prismen nieder, deren Zusammensetzung der Formel: $3 KaCl, Ir_2Cl_3 + 6 HO$ entspricht. Auch durch Schwefelwasserstoff lässt sich die Dechlorisation des Kalium-Iridiumchlorids bewerkstelligen (Seite 887). Andere Wege zur Darstellung siehe bei Kalium-Iridiumchlorid.

Das Salz verwittert in trockner warmer Luft und die Krystalle überziehen sich mit einem hellgrünen Pulver. Es ist unlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Wasser; die Lösung hat eine olivengrüne Farbe und erscheint bei durchfallendem Lichte etwas purpurroth; sie lässt sich ohne Zersetzung abdampfen. Durch Alkalien wird sie schwierig zersetzt, sie scheiden blaues Oxydhydrat aus (S. 890). Königswasser verwandelt das Salz leicht in Chloridsalz.

Natrium-Iridiumsesquichlorür: $3 NaCl, Ir_2Cl_3 + 24 HO$. Dies Doppelchlorid wird wie das Kaliumsalz erhalten, oder wie das entsprechende Rhodiumsalz. Es krystallisirt in grossen, olivengrünen, geschobenen Octaedern oder triklinometrischen Prismen, verwittert sehr leicht an der Luft, indem es 20 Aeq. Wasser verliert, und ist in Weingeist ganz unlöslich (Clauss). — Das von Karmrodt und Uhrlaub erhaltene braune Salz, für welches sie die Formel: $4 NaCl, Ir_2Cl_3 + 27 HO$ fanden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 81. S. 120), ist nach Clauss offenbar rhodiumhaltig. (Beiträge).

Ammonium-Iridiumsesquichlorür: $3 AmCl, Ir_2Cl_3 + 3 HO$. Wenn man die Lösung von Natrium-Iridiumsesquichlorür mit concentrirter Salmiaklösung vermischt und langsam verdunsten lässt, so scheidet sich das Ammoniumsalz in dunkelolivengrünen Prismen aus. Es kann auch aus Ammonium-Iridiumchlorid durch Dechlorisation mit Schwefelwasserstoff erhalten werden (Clauss).

Chlorsilber-Iridiumsesquichlorür: $3 AgCl, Ir_2Cl_3$. — Diese interessante Verbindung wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Auflösung von Kalium-Iridiumsesquichlorür mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Sie wird ebenfalls erhalten, wenn man eine Auflösung von Kalium-Iridiumchlorid mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei im ersten Augenblicke ein tief indigoblauer Niederschlag entsteht, welcher jedoch schon nach wenigen Augenblicken farblos wird: $3(AgO, NO_5)$ und $2(KaCl, IrCl_2)$ geben: $3 AgCl, Ir_2Cl_3$ und $2(KaO, NO_5)$ und NO_5 und O (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 42, S. 348). Lässt man das Doppelsalz einige Tage mit Ammoniakflüssigkeit übergossen stehen, so löst es sich zum

Theil und das Ungelöste wird krystallinisch. Karmrodt und Uhrlaub erhielten das Doppelsalz von grünbrauner Farbe, also wohl rhodiumhaltig (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 81, S. 122).

Iridiumchlorid: $IrCl_2$. — Die Einwirkung der Salzsäure auf das blaue Iridiumoxydhydrat ist schon oben, Seite 890, besprochen worden. Es entsteht zuerst eine indigoblaue Lösung, deren Farbe später chromgrün (aus blau und braungelb) und schliesslich beim Erhitzen braunroth wird. Hiernach scheint das Chlorid in zwei verschieden gefärbten Modificationen existiren zu können. Auch beim Behandeln des sauren iridiumsauren Kalis (S. 891) mit Salzsäure bildet sich zuerst, unter Freiwerden von Chlor, eine blaue Lösung von Chlorid, welche, erwärmt, rothbraun wird (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 101).

Die braunrothen Lösungen, welche beim Behandeln von Iridiummohr, oder des beim Schmelzen des Metalls mit Salpeter und Auslaugen der Masse mit Wasser zurückbleibenden schwarzen Oxyds oder endlich von Sesquichlorür mit Königswasser resultiren, sind ebenfalls Chloridlösungen.

Aus dem Kalium-Iridiumchlorid kann man das Kalium durch Kieselflusssäure entfernen und so eine Lösung des reinen Chlorids erhalten, und, nach Vauquelin, auch, wenn man durch eine Auflösung von Ammonium-Iridiumchlorid Chlorgas leitet, wobei man sich aber vor der Bildung von Chlorstickstoff zu hüten hat.

Die Lösungen des Chlorids müssen ohne Anwendung von Wärme verdampft werden, beim Erwärmen entweicht daraus Chlor, es bleibt Sesquichlorür oder basisches Salz. Das Verhalten der Chloridlösung (als Natrium-Iridiumchlorid) gegen Reagentien ist von Clauss untersucht worden.

Giebt man zu der Lösung Kalilauge, so fällt anfangs rothes Kalium-Iridiumchlorid nieder, dieses löst sich aber auf grösseren Zusatz, und die Flüssigkeit wird olivengrün; sie enthält dann Sesquichlorür. Das Alkali hat also das Chlorid zu Sesquichlorür reducirt, wobei zugleich eine Säure des Chlors (unterchlorige Säure) entsteht. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit heller, fast farblos, nimmt hierauf eine rosenrothe, dann violette Farbe an und endlich fällt, unter Sauerstoff-Absorption blaues Iridiumoxydhydrat heraus. — Thut man zu einer mit Kali entfärbten Iridiumlösung einige Tropfen Alkohol, so bleibt sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen fällt sogleich alles Iridium als schwarzer Niederschlag heraus.

Ammoniakflüssigkeit bringt ähnliche Erscheinungen in der Iridiumlösung hervor wie Kalilauge, aber es entsteht kein Unterchlorigsäure-Salz und die Zersetzung ist complicirter. — Die Lösung von rutheniumhaltigen Iridiumchlorid wird durch Ammoniakflüssigkeit purpurroth; bleibt die Flüssigkeit längere Zeit stehen, so färbt sie sich tiefblau und giebt mit Königswasser ein constantes blaues Chlorid, worin

weder das Iridium noch das Ruthenium durch die gewöhnlichen Reagentien zu erkennen ist, so dass man das Chlorid eines neuen Metalles vor sich zu haben glaubt.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösung blau, der Niederschlag wird rasch entfärbt (siehe unten).

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt hell ochergelb (nicht braun).

Essigsaures Bleioxyd erzeugt grau bräunliche Fällung.

Jodkalium entfärbt die Lösung (platinhaltige wird dunkel gefärbt).

Blutlaugensalz entfärbt die Lösung.

Cyanquecksilber lässt die Lösung anfangs unverändert; beim Erhitzen erfolgt Entfärbung.

Gerbestoff reducirt das Chlorid zu Sesquichlorür.

Ameisensaures Natron reducirt beim Erhitzen zu Metall.

Schwefelsaures Eisenoxydul entfärbt die Lösung beim Erhitzen ohne Reduction zu bewirken.

Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung sogleich, indem Sesquichlorür gebildet wird unter Ausscheidung von Schwefel (Seite 892). Selbst beim Kochen scheidet sich kein Schwefeliridium aus. Diese Reaction ist für Iridium charakteristisch, da die Chloride der anderen Platinmetalle nicht durch Schwefelwasserstoff in Chlorür verwandelt, sondern geradezu, wenn auch schwierig, zu Schwefelmetallen zersetzt werden.

Schwefelammonium verhält sich wie Schwefelwasserstoff, aber beim Erhitzen tritt hellbraune Trübung und Fällung ein.

Kalium-Iridiumchlorid: $KaCl, IrCl_2$. — Wege zur Darstellung dieses, dem Kalium-Platinchlorid entsprechenden Doppelchlorids sind schon im Vorhergehenden angegeben worden. Die durch Glühen des Gemenges aus feinzertheiltem Iridium und Chlorkalium in einem Strome Chlorgas erhaltene, nicht geschmolzene Masse (S. 882) wird nach dem Erkalten erst mit wenig Wasser behandelt, um das überschüssige Chlorkalium auszuziehen, dann mit heissem Wasser ausgezogen, in welchem sich das Doppelchlorid löst und beim Verdampfen der Lösung in der Wärme in kleinen glänzenden rothschwarzen Octaëdern krystallisirt, welche zerrieben ein rothes Pulver geben. Man kann auch zweckmässig, bei dem Ausziehen mit kochendem Wasser, etwas Salpetersalzsäure zugeben und der zu verdampfenden Lösung zusetzen, um die Bildung von Sesquichlorür zu verhüten und vorhandenes Sesquichlorür in Chlorid umzuwandeln. — Eine, auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Iridiumchlorid (siehe dies) giebt natürlich auf Zusatz von Chlorkalium ebenfalls das Doppelchlorid. — Die durch Glühen von Iridium mit Salpeter erhaltene Masse, in Salpeter-Salzsäure gelöst und zur Krystallisation verdampft, liefert es ebenfalls, so wie auch die Salzsäure-Lösung des sauren iridiumsauren Kalis.

In schwacher Rothglühhitze entlässt das Kalium-Iridiumchlorid

Chlor, und Wasser zieht dann aus dem Rückstande Sesquichlorür-Doppelsalz. Auch wenn man es mit etwas Chlorkalium und feinzertheiltem Iridium gemengt erhitzt, erfolgt die Bildung des letzteren Doppelsalzes.

Kaltes Wasser löst das Kalium-Iridiumchlorid nur wenig, salzhaltiges Wasser wirkt noch weniger darauf; kochendes Wasser löst es reichlicher. Die Lösung ist roth, verdünnt gelb. Weingeist fällt das Salz aus der Lösung als rothes Pulver.

Durch Ammoniakflüssigkeit wird das Doppelchlorid unter Entweichen von Stickstoffgas zersetzt, es entsteht Iridiumsesquichlorür-Ammoniak (Berzelius).

Die Einwirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs auf das Kalium-Iridiumchlorid ist schon oben besprochen (S. 887); es wird dadurch zu Sesquichlorür-Salz desoxydirt, was das Mittel abgiebt, eine völlig reine Iridium-Verbindung zu erhalten.

Auch durch Kali wird es, wie das Iridiumchlorid selbst (siehe dies), zu Sesquichlorür-Salz desoxydirt, indem gleichzeitig eine Säure des Chlors entsteht. Reibt man z. B. das gepulverte Chlorid-Doppelsalz mit nicht zu concentrirter Kalilauge in einem Schälchen mit dem Finger, so verwandelt es sich vollständig in hellgrünes krystallinisches Sesquichlorür-Doppelsalz, das von der Kalilauge nicht zersetzt wird. Diese Einwirkung der Alkalien auf das Iridiumchlorid giebt Aufschluss über die Wirkung der von Döbereiner entdeckten Methode, aus der Lösung des rohen Platins reinen Platinsalmiak darzustellen, indem man die Lösung zuvor mit Kalkwasser fällt. Fällt man nämlich eine solche Lösung, ohne sie vorher mit Kalkwasser behandelt zu haben, mit Salmiak, so ist es vorzugsweise das Iridium-Doppelchlorid, welches mit niederfällt und dem Platinsalmiak die mennigrothe Farbe ertheilt. Behandelt man aber die Lösung zuvor mit Kalkwasser, so verwandelt dies das Iridiumchlorid in Sesquichlorür, welches nun, bei Zusatz von Salmiak, eine lösliche Verbindung giebt. Auch Alkalien können, anstatt des Kalkwassers, genommen werden, aber letzteres ist vorzuziehen, weil es zugleich einen Theil des gelösten Iridiums, Osmiums, Rhodiums und Palladiums fällt. Indess auch Platin wird dadurch gefällt (S. 812, Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 39, S. 105 ff.).

Natrium-Iridiumchlorid: $NaCl, IrCl_2 + 6 HO$. Das Doppelchlorid wird unter Anwendung von Chlornatrium wie das Kaliumsalz dargestellt. Es ist schwärzlich braun, leicht in Wasser löslich und gleicht völlig dem entsprechenden Platinsalze. Eine Lösung von Natrium-Iridiumsesquichlorür verwandelt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure in eine Lösung von Natrium-Iridiumchlorid.

Ammonium-Iridiumchlorid, Iridiumsalmiak: $AmCl, IrCl_2$. — Dies dem Kalium-Iridiumchlorid völlig gleichende Salz wird aus einer Iridiumchloridlösung oder aus der Lösung des Natrium-Iridiumchlorids

durch Zusatz von Salmiak als rothes krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Kaltes Wasser löst es nur wenig, kochendes mehr, aus der Lösung krystallisirt es in rothschwarzen Octaëdern. Es hinterlässt beim Glühen 44,3 Proc. schwammiges Iridium.

Das von Berzelius aufgeführte Kalium-Iridiumsesquichlorid: $KaCl, IrCl_3$ konnte Clauss nicht erhalten.

Iridiumjodid, IrJ_2 fällt, nach Lassaigne, als schwarzes Pulver nieder, wenn man eine Auflösung des Chlorids mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, und zum Kochen erhitzt. Es ist unlöslich in Wasser und Säuren und hinterlässt beim Glühen Iridium.

Iridiumcyanür, $IrCy$. — Auf demselben Wege, auf welchem Clauss Kalium-Platincyanür erhielt, nämlich durch Schmelzen von Iridiumsalmiak mit Cyankalium u. s. w. (S. 832), wurde von ihm Kalium-Iridiumsesquicyanür erhalten: $3\,KaCy, Ir_2Cy_3$. Es krystallisirt in vierseitigen, farblosen, luftbeständigen Prismen, ist löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Das Salz wurde früher für Kalium-Iridiumcyanür: $2\,KaCy, IrCy$ genommen (Wöhler und Booth, Pogg. Annal. Bd. 31. S. 167; Rammelsberg, ebend. Bd. 42. S. 139; Clauss, Beiträge).

Wahrscheinlich existirt auch ein Wasserstoff-Iridiumsesquicyanür (Döbereiner).

Verbindungen mit Schwefel und Kohlenstoff.

Iridiumsulfurete. Das Bissulfuret: IrS_2 entsteht, nach Fellenberg, beim Schmelzen von pulverigem Iridium mit Schwefelleber (kohlensaurem Natron und Schwefel). Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser löst sich ein Sulfosalz, ein anderer Theil bleibt ungelöst und ist das Bissulfuret. Böttger erhielt es auch mittelst Schwefelkohlenstoff wie das entsprechende Schwefelplatin (S. 822).

Glüht man, nach Böttger, die höhere Schwefelungsstufe des Iridiums bei Ausschluss der Luft, so hinterlässt sie das Sulfuret: IrS, welches grau, dem Bleiglanz ähnlich ist.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Lösung des Iridiumchlorids ist früher ausführlich besprochen. Das Chlorid wird in Sesquichlorür verwandelt und erst nach längerer Zeit scheidet sich etwas Schwefeliridium als brauner Niederschlag ab.

Kohlenstoffiridium. Hält man Iridium in die Flamme einer Spirituslampe, so entstehen auf der Oberfläche desselben schwarze Auswüchse, eine Verbindung des Iridiums mit Kohlenstoff, deren Kohlenstoff an der Luft leicht verbrennt. Um die Verbindung zu erhalten, muss man dieselbe, nach der Bildung, in Wasser fallen lassen. Sie enthält 19,8 Kohlenstoff, ist daher IrC_4.

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Iridiumchlorür entstehen (sogenannte Iridiumbasen).

Von Skoblikoff sind Verbindungen dargestellt worden, welche den Verbindungen der sogenannten Platinbasen und Palladiumbasen. resp. den Radicalen derselben entsprechen (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 84, S. 275). Den Ausgangspunkt für diese Verbindungen bildet das Iridiumchlorür: $Ir\,Cl$, welches Skoblikoff durch Erhitzen des Iridiumchlorids als eine harzartige, braune Masse erhielt (S. 891).

Ammin-Iridiumchlorür: $H_3N{}^\frown Ir\,Cl$. — Wird Iridiumchlorür in einer Lösung von kohlensaurem Ammon aufgelöst, und die Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Salzsäure versetzt, so entsteht ein körniger, gelber, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag nach der empirischen Formel: $Ir\,Cl, H_3N$ zusammengesetzt, also analog dem Chlorür des Radicals der zweiten Reiset'schen Platinbase und dem grünen Magnus'schen Salze.

Es versteht sich, dass für die Constitution dieser Verbindungen Alles gilt, was über die Constitution der analogen Platinverbindungen gesagt ist. Sie kann betrachtet werden als:

Ammin-Iridiumchlorür . .	$H_3N{}^\frown Ir\,Cl$
Iridammoniumchlorür	$\left.\begin{matrix}H_3\\Ir\end{matrix}\right\}N\,Cl$
Salzsaures Iridosammin . .	$\left.\begin{matrix}H_2\\Ir\end{matrix}\right\}N, H\,Cl.$

H. Müller würde es Iridamminchlorür nennen (S. 873).

Schwefelsaures Ammin-Iridiumoxydul: $H_3N{}^\frown Ir\,O, SO_3$ (schwefelsaures Iridammoniumoxyd [-ul]; schwefelsaures Iridosammin).

Wird das Ammin-Iridiumchlorür durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, so entsteht unter Entweichen von Salzsäure das Schwefelsäure-Salz. Es krystallisirt in grossen, in Wasser leicht löslichen orangegelben Blättern.

Diammin-Iridiumchlorür: $2\,H_3N{}^\frown Ir\,Cl$. Dieses dem Chlorür des Radicals der ersten Reiset'schen Base analoge Chlorür entsteht, wenn man Ammin-Iridiumchlorür anhaltend mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt, unter Ersetzung des verdunstenden Ammoniaks. Es scheidet sich beim Erkalten als weisslicher Niederschlag aus. Es kann auch betrachtet werden als:

Ammonio-Iridammoniumchlorür .	$\left.\begin{matrix}H_2\\Ir\\H_4N\end{matrix}\right\}N\,Cl$
Salzsaures Disiridosammin . . .	$\left.\begin{matrix}H_5\\Ir\end{matrix}\right\}H_2, H\,Cl.$

H. Müller würde es Iriddiamminchlorür nennen (S. 873).

Schwefelsaures Diammin-Iridiumoxydul: $2H_3N^\frown IrO, SO_3$. — Es wird durch Behandeln des Diammin-Iridiumchlorürs mit mässig concentrirter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, ist daher leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. Alkohol löst wenig davon.

Salpetersaures Diammin-Iridiumoxydul. Das Salz kann durch Zersetzung des Chlorürs mittelst Salpetersäure (?) und durch Wechselzersetzung aus schwefelsaurem Diammin-Iridiumoxydul und salpetersaurem Baryt dargestellt werden. Es bildet gelbe Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dann plötzlich mit Flamme zersetzen.

Durch Erhitzen des Ammin-Iridiumchlorürs mit Salpetersäure erhielt Skoblikoff ein dem Gros'schen Platinsalze analoges Salz, in welchem Skoblikoff, wie Gros, die chlorhaltige Base: $IrClH_6N_2O$ annimmt. Das Salz ist nach ihm: $IrClH_6N_2O, NO_5$. Es ist offenbar ein Doppelsalz aus Diammin-Iridiumchlorid und salpetersaurem Diammin-Iridiumoxyd: $(2H_3N^\frown IrCl_2) + (2H_3N^\frown IrO_2, NO_5)$. Gerhardt würde darin eine besondere, seinem Diplatinammin analoge Base annehmen (S. 854).

Durch Zersetzung des vorigen Salzes, des Salpetersäure-Salzes, mit verdünnter Schwefelsäure wurde das entsprechende Schwefelsäure-Salz erhalten.

Wird das Salpetersäure-Salz mit Salzsäure behandelt, so entsteht ein violetter Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leicht löslich ist, und der sich aus dieser Lösung in violetten Krystallen ausscheidet. Er ist Diammin-Iridiumchlorid: $2H_3N^\frown IrCl_2$. Skoblikoff giebt ihm die Formel: $IrClH_6N_2Cl$, betrachtet es also als das Chlorür des chlorhaltigen Radicals $IrClH_6N_2$.

Von Clauss ist die Iridiumbase: $5H_3N^\frown Ir_2O_3$, also ein Pentammin-Iridiumsesquioxydul dargestellt worden. Wenn man Ammonium-Iridiumsesquichlorür in Wasser löst, zu der verdünnten Lösung einen grossen Ueberschuss (das gleiche Volumen) von starker Ammoniakflüssigkeit hinzufügt, mit dem Gemische eine Flasche völlig anfüllt, und diese, gut verschlossen, vier Wochen lang an einem warmen Orte stehen lässt, so färbt sich die anfangs olivengrüne Flüssigkeit im Verlaufe der Zeit tief rosenroth, als Zeichen, dass die Bildung der Base begonnen hat. Man erhitzt dann die Flüssigkeit, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, in einer flachen Porzellanschale im Wasserbade so lange, als es ohne starke Bläuung derselben möglich ist, sättigt sie hierauf mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Die grünlich gelbe Salzmasse wird nach dem Erkalten mit wenig Wasser übergossen und auf ein Filter gegeben. Man wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis nicht mehr Salmiak gelöst wird; es bleibt ein hellfleischfarbenes, fein krystallinisches Pulver, das schwer löslich in Wasser ist, und das

man noch feucht in siedendem Wasser löst, dem etwas Salzsäure hinzugefügt worden. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten als krystallinischer Niederschlag ab. Es ist die Chlorverbindung des Radicals der Base, also Pentammin-Iridiumsesquichlorür: $5\,H_3N^\frown Ir_2Cl_3$, indess nicht völlig rein, sondern gemengt mit etwas Iridiumsesquichlorür (siehe unten).

Wird die Chlorverbindung mit Silberoxyd und Wasser digerirt, so resultirt eine rosenrothe alkalische Lösung der Base: $5\,H_3N^\frown Ir_2O_3$, welche sich beim Verdampfen zersetzt. Giesst man die Lösung der Base in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche und schüttelt man öfters um, so verwandelt sich die Base nach einigen Tagen in Kohlensäure-Salz, welches beim Verdampfen der Lösung als hell fleischfarbenes, fein krystallinisches Pulver zurückbleibt, das fast geschmacklos aber löslich in Wasser ist, alkalisch reagirt und mit Säuren aufbraust. Es entspricht der Formel: $5\,H_3N^\frown Ir_2O_3, 3\,CO_2 + 3\,HO$.

Das Salpetersäure-Salz: $5\,H_3N^\frown Ir_2O_3, 3\,NO_5$, krystallisirt in undeutlichen, hellfleischfarbenen Prismen, reagirt neutral, ist ziemlich löslich in Wasser und schmeckt schwach salzig. Beim Erhitzen verbrennt es unter schwacher Verpuffung und hinterlässt Metall.

Das Schwefelsäure-Salz: $5\,H_3N^\frown Ir_2O_3, 3\,SO_3$, ist ebenfalls krystallinisch, hell fleischfarben, neutral, löslich in Wasser.

Die Chlorverbindung, $5\,H_3N^\frown Ir_2Cl_3$, wird rein durch Neutralisiren der Lösung der Base mit Salzsäure dargestellt. Sie fällt sogleich als hell fleischfarbenes krystallinisches Pulver nieder.

Zur Bestimmung und Scheidung des Iridiums. — Um das Iridium in einer Auflösung zu bestimmen, kann man dieselbe mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzen, zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen und die geglühte Masse erst mit Wasser, dann mit Königswasser behandeln. Es bleibt Iridiumoxyd zurück, das man durch Wasserstoffgas reducirt.

Man pflegt aber das Iridium aus einer Auflösung, auf ähnliche Weise wie das Platin, durch Salmiak oder Chlorkalium zu fällen. Es ist am besten, wenn sich das Metall als Chlorid in der Auflösung befindet. Enthält die Lösung Sesquichlorür, so dampft man sie unter Zusatz von Königswasser ein, um Chlorid zu bilden. Aus einer Lösung des Schwefelsäure-Salzes wird das Iridium nicht durch Salmiak und Chlorkalium gefällt. Nachdem man zu der concentrirten Chloridlösung die concentrirte Lösung von Salmiak oder Chlorkalium gegeben hat, fügt man starken Weingeist hinzu. Es fällt Ammonium- oder Kalium-Iridiumchlorid nieder und zwar vollständig, wenn von den zur Fällung angewandten Salzen ein kleiner Ueberschuss genommen wurde. Das gefällte Salz wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das Ammoniumsalz hinterlässt metallisches Iridium, das Kaliumsalz ein Gemenge von Iridium und Chlorkalium, aus welchem das

Chlorkalium durch Wasser entfernt wird. Bei dem Glühen der Kalium salze muss Wasserstoffgas in den Tiegel geleitet werden.

Wie leicht zu ersehen, kann das Iridium durch Salmiak oder Chlor kalium noch von vielen Metallen geschieden werden.

Am häufigsten ist natürlich die Scheidung des Iridiums von den mit ihm im Platinerze vorkommenden Metallen auszuführen. Diese Scheidung ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was über die Verarbeitung des Platinerzes und der sogenannten Platinrückstände früher mitgetheilt worden ist.

Die Scheidung von Platin kann auf folgende Weise bewerkstelligt werden. Hat man die beiden Metalle als Chloride in Lösung, so verdampft man die Lösung zur Trockne und erhitzt den trocknen Rückstand im Sandbade bei 200° C., wodurch das Iridiumchlorid in Iridiumsesquichlorür verwandelt wird, das Platinchlorid unverändert bleibt. Man löst den Rückstand in Wasser und giebt zu der Lösung eine concentrirte Lösung von Salmiak; es fällt Ammonium-Platinchlorid nieder, in der Flüssigkeit bleibt das Iridium, weil dessen Sesquichlorid mit Salmiak ein lösliches Doppelsalz bildet.

Man kann auch die beiden Metalle aus ihrer Chloridlösung gemeinschaftlich durch Chlorkalium als Doppelchloride fällen, diese mit dem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons innig mengen und das Gemenge in einem Porzellantiegel erhitzen, bis es durch und durch schwarz geworden ist. Das Platin wird reducirt, das Iridium, auch das Rhodium, wenn es vorhanden, in Oxyd verwandelt. Man laugt die Masse erst mit Wasser, dann mit Salzsäure aus, und behandelt dann das zurückbleibende Gemenge von Platin und Iridiumoxyd mit verdünntem Königswasser, wodurch ein Theil des Platins aufgelöst wird. Die Lösung wird decanthirt, mit Ammoniak gesättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, um metallisches Platin zu erhalten. Das ungelöste platinhaltige Iridiumoxyd wird mit concentrirtem Königswasser übergossen und die Flüssigkeit, nach Zusatz von Kochsalz, zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande zieht man das Platinsalz mit Wasser aus; das Iridiumoxyd bleibt ungelöst, man süsst es, damit es nicht durchs Filter gehe, mit Kochsalzlösung, zuletzt mit Salmiaklösung aus und reducirt es durch Wasserstoffgas. Die erhaltene Platinlösung ist nicht völlig frei von Iridium, man kann sie abdampfen, den Salzrückstand nochmals mit kohlensaurem Natron glühen u. s. w.

Wird eine iridiumhaltige Platinlösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst, so fällt Salmiak aus dieser Lösung nur das Platin, nicht das Iridium (siehe oben).

Hat man Iridium und Platin gemeinschaftlich durch Salmiak gefällt, rührt die ausgewaschenen getrockneten und fein zerriebenen Doppelchloride in 8 Thle. Wasser und leitet durch die Flüssigkeit Schwefligsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas, so löst sich das Iridiumsalz, indem es in Sesquichlorürsalz verwandelt wird (S. 887).

Durch Schmelzen mit Salpeter lässt sich das Ruthenium von dem Iridium trennen, durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird Rhodium abgeschieden. Die Scheidung des Palladiums ist durch Cyanquecksilber zu bewerkstelligen.

Ruthenium.

Zeichen: Ru. — Aequivalent: 52,16 oder 652 (das Aequivalent ist gleich dem Aequivalente des Rhodiums).

Das Ruthenium ist von Clauss entdeckt worden. Es findet sich in den Rückständen sowohl des russischen, als auch des amerikanischen Platinerzes, jedoch in der geringen Menge von 1 bis $1^1/_2$ Proc. Es ist ein Bestandtheil des Osmium-Iridiums, in welchem es zugleich mit Platin und Rhodium vorkommt. In dem in Königswasser löslichen Antheile des Platinerzes kommen nur Spuren vor. Im Jahre 1828 machte Osann bekannt, dass von ihm in den Platinrückständen mehrere neue Metalle aufgefunden seien, von denen er das eine Ruthenium nannte. Die Untersuchung Osann's, obwohl sie eigenthümliche Reactionen kennen lehrte, hatte doch die Körper nicht in dem Zustande solcher Reinheit geliefert, wie es erforderlich ist, um ihre Eigenthümlichkeit mit Sicherheit darzulegen. Sie kam deshalb in Vergessenheit. Da nun Clauss in dem Osann'schen Rutheniumoxyd, welches grösstentheils aus titanhaltiger Kieselsäure und Thonerde bestand, auch sein neues Metall fand, so nannte er es, zur Erinnerung an die Osann'schen Versuche, Ruthenium (Clauss, Journ. für prakt. Chem. Bd. 34, S. 137 u. 420; Bd. 39, S. 88 ff.; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 56, S. 257, Bd. 59, S. 234).

Der Weg zur Abscheidung des Rutheniums aus dem Osmium-Iridium oder den Platinrückständen ist schon oben bei Iridium angedeutet worden (S. 883). Der concentrirte Wasserauszug des mit Chlorgas behandelten Gemenges aus Kochsalz und gepulvertem Osmium-Iridium wird mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt und erwärmt, wodurch sich ein schwarzbrauner Niederschlag ausscheidet, der ein Gemenge ist aus Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd. Dieser Niederschlag wird, nach dem Auswaschen, in einer Retorte mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure zur Trockne destillirt, wobei das Osmium als Osmiumsäure übergeht. Das in der Retorte zurückgebliebene Rutheniumoxyd wird nun mit Salpeter und kieselsäurefreiem Aetzkali in einem Tiegel von reinem Silber eine Stunde hindurch möglichst stark geglüht, darauf die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Lösung in einer verschlossenen Flasche zum Abklären stehen gelassen, die pomeranzengelbe Lösung, welche ruthensaures Kali enthält, von dem Bodensatze mit einem Heber abgezogen und endlich mit Salpetersäure neutralisirt, wodurch sich sammetschwarzes voluminöses Ru-

theniumoxyd ausscheidet, welches, gut ausgesüsst und getrocknet, in einem Strome Wasserstoffgas bei Glühhitze reducirt wird. Diese Methode der Trennung des Rutheniums von den übrigen Platinmetallen, mit Ausnahme des Osmiums, gründet sich darauf, dass die wässerige Lösung des Rutheniumsesquichlorürs beim Erhitzen in Rutheniumsesquioxydul und Salzsäure zerfällt.

Es versteht sich von selbst, dass das, nach dem Aufschliessen des Osmium-Iridiums mit Kali und chlorsaurem Kali erhaltene ruthenhaltige Product (S. 884) auf ganz gleiche Weise verarbeitet wird und eben so die rutheniumhaltigen Flüssigkeiten von der Verarbeitung des Osmium-Iridiums, nach Clauss (S. 885). Bei der Verarbeitung der Platinrückstände, nach Fremy (S. 885), tritt Rutheniumoxyd in Krystallen auf. Aus dem Rückstande wird es ebenfalls durch Schmelzen mit Salpeter gewonnen. Die Bildung von ruthensaurem Kali beim Schmelzen des Metalls oder eines Oxyds mit Salpeter oder Kali ist sehr charakteristisch für das Ruthenium.

Das aus dem Oxyde durch Wasserstoffgas reducirte Ruthenium besteht aus metallglänzenden, grauweissen, eckigen, kleinen Stücken, welche porös und dem Iridium sehr ähnlich sind. Wegen der Porosität wurde das specifische Gewicht nur 8,6 gefunden. Auf gleiche Weise dargestelltes poröses Iridium zeigte das specifische Gewicht 9,8. Es ist sehr spröde, lässt sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, das schwarzgrau ist. Im Knallgasgebläse sintert es nur schwach zusammen.

Die Löslichkeit des Rutheniums in Säuren ist ebenso gering als die des Iridiums und Rhodiums, denn Königswasser löst nur eine geringe Menge.

Nächst dem Osmium hat das Ruthenium unter den Platinmetallen die grösste Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden; es oxydirt sich sehr leicht beim Glühen an der Luft und in der oxydirenden Flamme des Löthrohrs zu einem blauschwarzen Oxyde. Beim Glühen mit Kali oder Salpeter oxydirt es sich höher und geht in Rutheniumsäure über.

Verbindungen des Rutheniums.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind vier Oxydationsstufen des Metalls gekannt; das Oxydul: RuO, das Sesquioxydul: Ru_2O_3, das Oxyd: RuO_2, die Säure: RuO_3.

Rutheniumoxydul: RuO. — Wird Rutheniumchlorür: $RuCl$ mit etwas mehr als einem Aequivalente kohlensauren Natrons innig gemengt, in einem Strome Kohlensäuregases stark geglüht und die Masse dann mit Wasser ausgezogen, so bleibt das Oxydul grösstentheils als schwarzgraues Pulver zurück, eine geringe Menge geht mit blaugrü-

ner Farbe in Lösung. Es ist frei von Alkali, unlöslich in Säuren, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoffgas reducirt.

Rutheniumsesquioxydul: Ru_2O_3. — Das fein zerriebene metallische Ruthenium absorbirt beim Glühen an der Luft sehr rasch 18 Proc. Sauerstoff, hierauf schreitet die Oxydation nur langsam vorwärts, bis es nach einigen Stunden nahe an 24 Proc. Sauerstoff aufgenommen hat und dann in Sesquioxydul verwandelt ist. Das Sesquioxydul hat eine blauschwarze Farbe, ist unlöslich in Säuren, und wird in der Wärme durch Wasserstoffgas reducirt.

Das Hydrat des Sesquioxyduls: Ru_2O_3, 3 HO fällt als schwarzbraunes Präcipitat nieder, wenn man zu der Lösung des Sesquichlorürs reines oder kohlensaures Alkali giebt. Es enthält, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, 3 bis 4 Proc. Alkali, löst sich leicht mit pomeranzengelber Farbe in Säuren und zeigt beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure ein plötzliches, starkes Erglühen, wobei es wasserleer und unlöslich in Säuren wird. Alkalien lösen das Hydrat nicht auf.

Rutheniumoxyd: RuO_2. In 100: Ruthenium 76,5, Sauerstoff 23,5. — Dies Oxyd bleibt zurück, wenn man das durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfuret: RuS_2 anhaltend an der Luft glüht, oder wenn man das Schwefelsäuresalz des Oxyds glüht (siehe unten). Es ist schwarzgrau, mit metallischem Glanze in Grün und Blau schillernd, unlöslich in Säuren.

Erhitzt man die Lösung des Chlorids: $RuCl_2$ oder des schwefelsauren Oxyds mit wenig Alkali, so scheidet sich eine geringe Menge von Oxydhydrat als gelbbraunes gelatinöses Präcipitat aus, besonders beim Abdampfen. Es enthält sehr viel Alkali, löst sich mit gelber Farbe in Säuren und giebt bei der Concentration eine rosenrothe Lösung. Auch in Alkalien scheint es löslich zu sein.

Schwefelsaures Rutheniumoxyd. Wird das Sulfuret: RuS_2 durch Salpetersäure oxydirt und die Lösung eingedampft, so resultirt eine stark saure, dunkelbraune, klebrige Masse, welche begierig Feuchtigkeit anzieht. Bis 180° C. erhitzt, bläht sich dieselbe auf, es entweicht Schwefelsäure und es bleibt eine spröde, orangegelbe Masse, die, zerrieben, dem Musivgolde ähnlich ist, Feuchtigkeit anzieht und sich mit gelber, ins Röthliche spielender Farbe in Wasser löst. Sie ist neutrales schwefelsaures Rutheniumoxyd, schmeckt sehr zusammenziehend, etwas sauer.

Rutheniumsäure: RuO_3. — Diese Oxydationsstufe ist im isolirten Zustande nicht gekannt. Sie findet sich als basisch rutheniumsaures Kali in der Lösung des, mit Kali und Salpeter oder chlorsaurem Kali geglühten Metalls. Das Kalisalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, weil sich seine Lösung ungemein leicht zersetzt; es entweicht Sauerstoff daraus, und ein schwarzes Oxyd fällt nieder. Die Lösung des Salzes hat eine prächtige Orangenfarbe und ist vollkommen neutral, wenn

man bei der Darstellung nicht zu viel Kali und Salpeter genommen hat; ihr Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der der Gerbsäure. Sie färbt die Haut sogleich schwarz, durch Ablagerung von reducirtem schwarzen Oxyd, das wahrscheinlich Sesquioxydul ist.

Verbindungen mit den Halogenen.

Drei Verbindungen des Rutheniums mit Chlor sind gekannt, das Chlorür: $RuCl$, das Sesquichlorür: Ru_2Cl_3, das Chlorid: $RuCl_2$, das letztere nur in Verbindung mit alkalischen Chlorüren.

Rutheniumchlorür: $RuCl$. — Wird pulverförmiges Ruthenium in einer Kugelröhre längere Zeit, bei schwacher Glühhitze, mit Chlorgas behandelt, so entsteht dies Chlorür und bleibt als schwarzes krystallinisches Pulver zurück. Dabei verflüchtigt sich aber in dem Gasstrome ein gelbbrauner Dampf von Sesquichlorür. Die vollständige Umwandlung des Metalls in Chlorür ist schwierig, man muss das Product wiederholt zerreiben und der erneuten Einwirkung des Chlorstromes aussetzen. Das Chlorür ist völlig unlöslich in Säuren, selbst Königswasser greift es nicht an. Wasser zieht nur eine Spur Sesquichlorür aus. Auch Alkalien wirken nur wenig ein; dampft man concentrirte Kalilauge darüber ab, zieht das Alkali mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, so erhält man nur eine geringe Menge gelöst. Die Lösung ist grünlich und nimmt beim Erhitzen die Farbe der Lösung des Sesquichlorürs an.

Wenn man die Lösung des Rutheniumsesquichlorürs längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fällt ein braunes Sulfuret nieder und die Flüssigkeit nimmt eine schöne lasurblaue Farbe an, was höchst charakteristisch für das Ruthenium ist. Diese blaue Lösung, aus welcher man durch einen Strom atmosphärischer Luft das absorbirte Schwefelwasserstoffgas vertreiben kann, enthält wahrscheinlich eine lösliche Modification des Chlorürs: $RuCl$. Durch die Analyse lässt sich dies nicht darthun, da sich die Lösung leicht zersetzt und beim Abdampfen in Sesquichlorürlösung übergeht.

Rutheniumsesquichlorür: Ru_2Cl_3. — Man erhält dasselbe durch Auflösen des aus rutheniumsaurem Kali gefällten schwarzen Oxyds in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne. Es stellt eine braungelbe, krystallinische, sehr hygroskopische, zerfliessliche Masse dar, welche bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün, an einigen Stellen blau wird. Das braune Salz löst sich, mit Zurücklassung einer geringen Menge eines basischen Salzes, mit schöner orangegelber Farbe in Wasser und Alkohol. Es schmeckt rein zusammenziehend. Die Lösung zerfällt beim Erhitzen in schwarzbraunes Sesquioxydul und Salzsäure, was sehr charakteristisch ist (siehe oben Seite 902).

Die Lösung des Sesquichlorürs resp. des Kalium-Rutheniumsesquichlorürs zeigt folgende Reactionen:

Kalilauge fällt schwarzes Sesquioxydul; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist grün, geht aber farblos durchs Filter.

Ammoniakflüssigkeit verhält sich wie Kalilauge, aber es bleibt ein Antheil Ruthen gelöst. Versetzt man die Rutheniumlösung mit grossem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so löst sich alles mit grünlich brauner Farbe; beim Erhitzen fällt das Sesquioxydul nieder, aber die Flüssigkeit bleibt gelb und enthält noch viel Ruthenium. Siedet man die mit Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit vermischte Rutheniumlösung etwa 20 Minuten lang und lässt man sie dann 24 Stunden lang über dem Niederschlage stehen, so nimmt sie eine blaue oder violette Farbe an, wenn auch nur geringe Mengen von Iridium vorhanden sind. Grössere Mengen dieses Metalls werden erkannt, wie es beim Iridium S. 893, angegeben.

Phosphorsaures Natron fällt schwarzes Rutheniumsesquioxydul.

Boraxlösung bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, färbt jedoch die Lösung grünlich gelb; beim Erhitzen fällt Sesquioxydul nieder.

Salpetersaures Silberoxyd giebt schwarze Fällung, die sich nach und nach entfärbt, indem die Flüssigkeit rosenroth wird (Clauss).

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt rosenrothen Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt bräunlich (Clauss).

Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen tief purpurrothen Niederschlag; die Flüssigkeit bleibt rosenroth (Clauss).

Ameisensaures Natron und schwefelsaures Eisenoxydul entfärben beim Erhitzen die Lösung, ohne metallisches Ruthenium zu fällen.

Blutlaugensalz entfärbt die Lösung, beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit chromgrün.

Cyanquecksilber bewirkt anfangs keine Veränderung; nach einigen Stunden färbt sich aber die Flüssigkeit chromgrün, nach 24 Stunden blau. Kocht man die Lösung sogleich nach Zugeben des Reagens, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, ohne dass sich die Flüssigkeit blau färbt.

Rhodankalium bewirkt allmälig Röthung, dann tief purpurrothe beim Erhitzen prachtvolle violette Färbung. Beim Vorhandensein anderer Platinmetalle zeigt sich diese charakteristische Reaction nicht (Clauss).

Zink färbt die Lösung lasurblau, fällt dann Ruthenium, und die Flüssigkeit bleibt farblos.

Schwefelammonium fällt schwarzbraunes Sulfuret; ein geringer Theil bleibt mit gelblicher Farbe gelöst; der Niederschlag löst sich sehr wenig im Uebermaasse des Fällungsmittels.

Jodkalium bringt anfangs keine Veränderung hervor, nach einiger Zeit oder beim Erhitzen fällt schwarzes Sesquijodür nieder.

Chlorkalium und Chlorammonium geben in der concentrirten

Lösung krystallinische, ins Violette spielende Niederschläge (siehe die folgenden Salze).

Kalium-Rutheniumsesquichlorür: $2KaCl, Ru_2Cl_3$. — Das Doppelsalz fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Rutheniumsesquichlorür und Chlorkalium als braunes, ins Violette spielendes krystallinisches Pulver nieder, welches sich unter dem Mikroskope aus Würfeln bestehend zeigt. Es ist ganz unlöslich in Weingeist; enthält aber der Weingeist ein lösliches Chlorid, so löst es sich etwas. In concentrirter Salmiaklösung ist es aber nicht löslich, man wäscht es am besten mit einer solchen aus, um das anhängende Chlorkalium vollständig zu entfernen; der Salmiak wird dann mit Weingeist fortgeschafft. Kaltes Wasser löst das Salz ziemlich schwierig, heisses reichlicher. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, sie wird dunkler, zuletzt schwarz und undurchsichtig und es setzt sich ein schwarzer voluminöser Niederschlag ab, wahrscheinlich eine basische Verbindung. Gegenwart von freier Säure verhindert die Zersetzung. In dem zersetzten Zustande hat das Salz eine ungemein stark färbende Kraft; die verdünntesten Lösungen des Salzes werden beim Erhitzen schwarz wie Tinte. Der Geschmack des Salzes ist zusammenziehend, während das Iridiumsalz ekelhaft bitter schmeckt. Unter Wasserstoffgas erhitzt, wird aus dem Sesquichlorür das Metall reducirt. Die Analyse gab Clauss dieselben Mengen von Kalium, Chlor und Platinmetall, welche Berzelius in dem Kalium-Rhodiumchlorid fand, wonach das Ruthenium dasselbe Aequivalent wie das Rhodium hat, mit welchem Metalle es überhaupt grosse Aehnlichkeit zeigt.

Ammonium-Rutheniumsesquichlorür: $2AmCl, Ru_2Cl_3$. — Wird die Lösung des schwarzen Oxyds in Salzsäure mit Salmiak vermischt, so krystallisirt dies Doppelsalz aus. Durch Auswaschen mit Weingeist von 70 Proc. lässt es sich von Salmiak befreien. Es gleicht im Aeusseren völlig dem entsprechenden Kaliumsalze; beim Glühen im Wasserstoff lässt es 32,7 Proc. Metall zurück.

Rutheniumchlorid: $RuCl_2$ ist nur in Verbindung mit Chlorkalium gekannt in dem:

Kalium-Rutheniumchlorid: $KaCl, RuCl_2$. — Zur Darstellung dieser Verbindung glüht man Ruthenium mit einer bedeutenden Menge Salpeter in einem Silbertiegel zwei Stunden hindurch, weicht die Masse mit Wasser auf und digerirt sie mit Salpetersäure. Der dunkelbraunen Lösung setzt man Salzsäure hinzu und concentrirt sie durch Abdampfen, wobei sie die Farbe des Sesquichlorürs annimmt. Hierauf lässt man sie einige Zeit stehen, damit der grössere Theil des Salpeters auskrystallisire, und giesst die Lösung von den Krystallen ab. Sie wird nun so weit verdampft, bis sie beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Diesen giebt man auf ein Filter und wäscht ihn mit einer concentrirten Salmiaklösung so lange aus, bis aller Salpeter und das freie Chlorkalium entfernt sind und ein fein krystallisirtes rothes

Salz zurückbleibt. Zuletzt wäscht man den Salmiak mit Weingeist von 70 Proc. vollkommen aus. — Auch durch Erhitzen des Rutheniumsesquichlorürs mit Salzsäure und chlorsaurem Kali lässt sich das Salz darstellen.

Das Kalium-Rutheniumchlorid ist ein braunes, ins Rosenrothe spielendes krystallinisches Pulver von sehr zusammenziehendem Geschmacke. Bei starker Vergrösserung erscheinen die Krystalle als regelmässige Octaëder (Clauss). Es ist in Wasser sehr löslich, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Salmiaklösung. Die Auflösung in Wasser ist rosenroth und der des Kalium-Rhodiumchlorids völlig ähnlich. Schwefelwasserstoffgas wirkt nur sehr langsam auf dieselbe und die charakteristische blaue Färbung (S. 904) kann damit nicht hervorgebracht werden.

Kalium-Rutheniumcyanür: $2\,KaCy, RuCy + 3\,HO$. Dies, dem Kalium-Eisencyanür (Ferrocyankalium, gelben Blutlaugensalze) entsprechende Salz ist von Clauss durch Schmelzen von Cyankalium mit Ammonium-Rutheniumsesquichlorür, wie es Seite 832 angegeben ist, dargestellt worden. Es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, farblosen, quadratischen Tafeln, ist schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in Wasser, krystallisirt mit Kalium-Eisencyanür in allen Verhältnissen, weshalb es nicht durch Schmelzen von Ruthenium und Kalium-Eisencyanür rein erhalten werden kann. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Salzes entwickelt sich Blausäure, nach längerer Zeit fällt ein tief violettblauer Niederschlag heraus, welcher aus Rutheniumcyanür und etwas Cyankalium besteht.

Wasserstoff-Rutheniumcyanür: $2\,HCy, RuCy$. — Vermischt man eine Lösung von Kalium-Rutheniumcyanür erst mit Salzsäure, dann mit Aether, so scheidet sich die Verbindung in perlmutterglänzenden weissen Blättchen aus. Sie schmeckt sauer, schrumpfend, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, färbt sich beim Trocknen nur schwach bläulich. Dem Kalium-Eisencyanür und Wasserstoff-Eisencyanür analog können natürlich das Kalium-Rutheniumcyanür und Wasserstoff-Rutheniumcyanür als Rutheniocyankalium und Rutheniocyanwasserstoffsäure betrachtet werden.

Verbindungen mit Schwefel.

Es ist wahrscheinlich, dass es so viele Verbindungen des Rutheniums mit Schwefel giebt, als dieses Metall Oxydationsstufen hat. Die Darstellung dieser Verbindungen unterliegt vielen Schwierigkeiten; denn behandelt man die Lösungen der verschiedenen Chloride mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Niederschläge, welche keineswegs jenen Verbindungen entsprechen, sondern welche stets mehr Schwefel enthalten, also Gemenge von Sulfureten und Schwefel sind. Gewöhnlich oxydiren sich die Sulfurete beim Trocknen; man muss mit Schwefelwasserstoff-

wasser aussüssen und im Vacuo trocknen. Je mehr sie Schwefel enthalten, desto heller ist ihre Farbe.

Ein Sulfuret, welches Clauss analysirte, hatte die Zusammensetzung: RuS_2; es war feucht gelbbraun, wurde aber beim Trocknen schwarzbraun. Es wurde erhalten durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Sesquichlorürs.

Ein anderes Sulfuret entsprach der Formel: Ru_2S_3, es war schwarzbraun und war durch Zersetzung des blauen Chlorürs (S. 904) erhalten.

Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure erglühen die Sulfurete plötzlich unter schwacher Verpuffung und Entwickelung von Wasser und Schwefel, während ein graues, metallähnliches Pulver zurückbleibt, welches die Zusammensetzung: Ru_2S_3 zu haben scheint.

Mit rauchender Salpetersäure oxydiren sich die Sulfurete unter Erglühen und Verpuffung; Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht oxydirt sie sehr leicht und löst sie auf.

Beim Erhitzen von gepulvertem Ruthenium mit Schwefel wird nur sehr wenig von letzterem aufgenommen.

Rhodium.

Zeichen: Rh.; Aeqivalent 52,16 oder 652 (Berzelius hat nämlich 651,962).

Das Rhodium wurde im Jahre 1803 von Wollaston im Platinerze entdeckt. In einem brasilianischen Platinerze fand derselbe 0,4 Proc. Rhodium, in dem Platinerze von Barbacoas kommen aber über 3 Proc. desselben vor (siehe die Analysen S. 811). Nach Fremy ist es vorzugsweise in den pulverigen und den körnigen Theilen der Platinrückstände enthalten.

Die Abscheidung des Rhodiums wird auf folgende Weise bewerkstelligt. Wenn man aus der Auflösung des gediegenen Platins in Königswasser das Platin durch Salmiak gefällt, hierauf alle noch aufgelösten Metalle durch Zink oder Eisen niedergeschlagen, dieselben durch Königswasser wieder gelöst und aus dieser Auflösung, nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron, das Palladium durch Cyanquecksilber entfernt hat (S. 865), so versetzt man die von dem Cyanpalladium abgegangene Flüssigkeit mit Salzsäure und verdampft sie zur Trockne, wodurch das überschüssig zugesetzte Cyanquecksilber zersetzt, nämlich in Quecksilberchlorid umgewandelt wird. Die trockene Masse pulverisirt man hierauf höchst fein und wäscht sie mit Weingeist von 0,837 specif. Gewicht: Doppelchloride von Natrium, Platin und Iridium, ferner Kupfer- und Quecksilberchlorid werden dadurch aufgelöst, Natrium-Rhodiumchlorid bleibt als dunkelrothes Pulver ungelöst zurück. Man erhitzt dasselbe in einem Strome Wasserstoffgas und trennt das Kochsalz von dem reducirten Rhodium durch Wasser.

Man kann auch die trockne Salzmasse mit dem anderthalbfachen Gewichte kohlensaurem Kali glühen, dann mit Wasser behandeln, welches die Metalloxyde zurücklässt, das Kupferoxyd durch Salzsäure ausziehen und die übrigen Oxyde mit dem fünffachen Gewichte zweifach schwefelsauren Kalis schmelzen, wodurch schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali gebildet wird, welches sich auflöst. Man behandelt hierauf die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser, schmilzt den Rückstand von Neuem mit zweifach schwefelsaurem Kali und wiederholt dies so lange, als das Salz beim Schmelzen noch gefärbt wird. Die sauren Auflösungen werden mit einem Ueberschusse an kohlensaurem Kali versetzt und eingedampft; die rückständige Salzmasse wird geglüht. Durch Wasser zieht man aus der geglühten Masse die Salze; das zurückbleibende Rhodiumoxyd reducirt man durch Erhitzen unter Wasserstoffgas.

Clauss verarbeitet die, durch Eisen aus der Mutterlauge von der Gewinnung des Platins in Petersburg, erhaltene schwarze Fällung (siehe oben und Seite 812), auf folgende Weise auf Rhodium. Sie wird zuerst mit verdünnten Säuren, am besten Königswasser digerirt, wodurch Gyps, Thonerde, Eisen, Kupfer und etwas Palladium gelöst werden. Der Rückstand von dieser Behandlung wird in einem eisernen Kessel mit concentrirter Kalilauge gekocht (2 Rückstand, 1 Kali, 10 Wasser), wobei der Gyps zerlegt wird und viel Thonerde und Kieselsäure in Lösung gehen *). Der so gereinigte Rückstand wird nun, gut ausgetrocknet, mit dem gleichen Gewichte Kochsalz gemengt und in Porzellanröhren bei schwacher Glühhitze mit Chlor eine Stunde lang behandelt. Die mit Chlor behandelte Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale stark eingeengt, um den grössten Theil des Kochsalzes auskrystallisiren zu lassen. Die von dem Kochsalz abgegebene Lauge wird mit Salpetersäure erhitzt, um das etwa vorhandene Iridiumsesquichlorür in Chlorid zu verwandeln, dann mit einer concentrirten Lösung von Salmiak vermischt (auf 2 Rückstand 1 Salmiak). Sogleich fällt das Iridium als schwarzrothes Ammonium-Iridiumchlorid heraus, während das Rhodiumsalz gelöst bleibt und der Flüssigkeit eine tief rosenrothe, ins Violette spielende Färbung ertheilt. Die von dem Iridiumsalze abgegossene Flüssigkeit wird noch etwas verdampft und hingestellt, um zu sehen, ob alles Iridium abgeschieden ist. Ist dies der Fall, so wird sie an einen warmen Ort zum freiwilligen Verdampfen hingestellt. Nach einigen Tagen hat sich Ammonium-Rhodiumsesquichlorür in ziemlich grossen rhombischen Säulen abgeschieden und aus der Mutterlauge wird noch das Salz erhalten, so dass zuletzt nur Eisen,

*) Thonerde, Kieselsäure, Gyps u. s. w. kommen in die Fällung, theils aus dem zur Ausfällung angewandten Eisen, theils weil das Eisen, indem es sich löst, die Säure abstumpft, welche früher die Substanzen in Lösung hielt. Man muss daran denken, dass bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser auch die Mineralien, welche die Platinmetalle begleiten, zum Theil zersetzt werden.

Kupfer und Palladium zurückbleiben. Das gewonnene Rhodiumsalz wird in verdünnter Salmiaklösung gelöst und in Krystalle gebracht. Diese geben geglüht völlig reines Rhodium; die Mutterlauge eingedampft liefert ein fast reines Metall.

Nach Clauss (Journ. für prakt. Chemie. Bd. 34, S. 428 ff.) bleibt das Rhodium, wenn man die Platinrückstände einmal mit Salpeter schmilzt, die Masse mit Wasser auslaugt und den Rückstand mit Königswasser behandelt, zum grossen Theil ungelöst, mit viel Iridium, Ruthenium, Chromeisenstein, Silicaten, aber wenig Osmium. Schmilzt man diesen Rückstand einigemal mit Salpeter und laugt aus, so entfernt man daraus das Ruthenium vollständig. Schliesst man nun den ungelösten Theil mit Chlor auf (S. 882) und setzt man zu der, aus der aufgeschlossenen Masse erhaltenen Lösung Borax, so fällt ein gelber Niederschlag von borsaurem Eisenoxyd und von Rhodiumoxyd nieder, aus dessen Auflösung in Salzsäure Zink reines Rhodium fällt. Diese Methode der Abscheidung des Rhodiums gründet sich darauf, dass das mit Salpeter geglühte Rhodium nur sehr wenig in Säuren löslich ist, dass das Ruthenium beim Schmelzen mit Salpeter in rutheniumsaures Kali verwandelt wird, welches sich in Wasser vollständig löst, dass das Rhodium von Borax sehr leicht gefällt wird, das Iridium aber nur unter gewissen Bedingungen. — Auch nach dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren lässt sich dieser Rückstand auf Rhodium verarbeiten.

Ueber die Gewinnung des Rhodiums bei dem Fremy'schen Verfahren der Verarbeitung der Platinrückstände ist schon S. 885 das Nöthige mitgetheilt worden.

Das Rhodium ist im hohen Grade strengflüssig, so dass es nicht in dem Gebläseofen geschmolzen werden kann. Vor dem Knallgasgebläse zeigt es sich schmelzbarer als Iridium; es überzieht sich beim Erkalten bisweilen mit Krystallfacetten (Hare). Die geschmolzene Masse ist porös. Es lässt sich nicht schweissen. Zusammenhängende Massen desselben werden durch heftiges Weissglühen von Schwefelrhodium oder Arsenrhodium erhalten. Es ist weiss, wie das Platin; sehr hart und spröde, so dass es leicht gepulvert werden kann. Das specif. Gewicht ist 11,00. Im reinen Zustande wird es von keiner Säure angegriffen. Mit einigen Metallen, z. B. mit Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei legirt, wird es, neben diesen Metallen, von Königswasser aufgelöst. Mit Gold und Silber zusammengeschmolzen, löst es sich aber nicht mit auf.

Auflösliche Rhodiumverbindungen erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Rhodiumpulver und Chlorkalium oder Chlornatrium in einem Strome Chlorgas. Es entsteht ein Doppelchlorid, welches in Wasser leicht löslich ist. Auch beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali giebt das Metall auflösliches schwefelsaures Rhodiumoxydkali, unter Entweichen von schwefliger Säure.

Die Auflösungen des Rhodiums haben eine schön rothe Farbe, davon ist es benannt (ῥόδεος, rosenroth).

Verbindungen des Rhodiums.

Die Verbindungen des Rhodiums sind von Berzelius und neuerlichst von Clauss untersucht worden (Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat).

Verbindungen mit Sauerstoff.

Nach Clauss sind zwei Oxyde des Rhodiums gekannt, ein Sesquioxydul: Rh_2O_3 und ein Oxyd RhO_2. Berzelius giebt an, durch Erhitzen des metallischen Rhodiums an der Luft die Verbindung $3RhO, Rh_2O_3$ erhalten zu haben; nach Clauss entstehen aber auf diesem Wege nur Gemenge von Oxyd mit Metall.

Rhodiumsesquioxydul: Rh_2O_3. In 100: Rhodium 81,28, Sauerstoff 18,72. — Das Hydrat des Sesquioxyduls wird durch Zersetzung von Natrium-Rhodiumsesquichlorür mit nicht überschüssiger Kalilauge erhalten. Die Reaction erfolgt sehr allmälig; die rothe Lösung des Sesquichlorürs trübt sich unter Gelbwerden und es fällt ein tief rosenrother Niederschlag heraus, welches aus Sesquioxydulhydrat und Kalium-Rhodiumsesquichlorür besteht. Nach einiger Zeit wird auch das letztere Salz von dem freien Kali zersetzt und der Niederschlag nimmt eine schön citronengelbe Farbe an, während noch viel von dem Oxyde mit gelber Farbe in Lösung bleibt. Der gelbe Niederschlag, dem Kalium-Platinchlorid sehr ähnlich, muss gut ausgewaschen werden; er ist nach dem Trocknen ein blassgelbes Pulver, entsprechend der Formel: $Rh_2O_3 + 5\,aq$.

Wie Kalilauge verhält sich auch Ammoniakflüssigkeit gegen die Lösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorür; sie fällt citronengelbes Sesquioxydulhydrat, dem nur eine geringe Menge der Ammoniak-Verbindung des Chlorürs beigemengt ist. Berzelius nahm den Niederschlag für Sesquioxydul-Ammoniak.

Das Rhodiumsesquioxydulhydrat verliert beim Erhitzen das Wasser und verwandelt sich in wasserfreies schwarzes Sesquioxydul, das durch Wasserstoffgas bei schwachem Erhitzen leicht reducirt wird.

Das Hydrat löst sich leicht in Säuren und bildet gelbe, nicht krystallinische Salze von herbem Geschmacke. Es löst sich, besonders feucht, frisch gefällt, ausserordentlich leicht in concentrirter Kalilauge, fällt aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser theilweis wieder aus. Es enthält stets 2 bis 3 Procent Kali.

Die folgenden Salze des Sesquioxyduls sind von Berzelius beschrieben.

Schwefelsaures Rhodiumsesquioxydul. Wird auf nassem Wege dargestelltes Schwefelrhodium mit rauchender Salpetersäure oxy-

dirt, so bilden sich ein braunes Pulver und eine braune Flüssigkeit. Das erstere ist neutrales schwefelsaures Rhodiumsesquioxydul, die letztere eine saure Lösung des Salzes. Giesst man diese ab, so löst sich das neutrale Salz in Wasser auf, diese Lösung liefert aber beim Verdampfen nur eine braune syrupartige Masse, welche beim Trocknen sich aufbläht und dann so langsam von Wasser wieder aufgenommen wird, dass sie anfangs ganz unlöslich erscheint. Die Farbe der concentrirten Lösung ist dunkelroth, ins Gelbe ziehend.

Schwefelsaures Rhodiumsesquioxydul-Kali. Die Verbindung entsteht beim anhaltenden Schmelzen von pulverigem Rhodium mit zweifach schwefelsaurem Kali (siehe oben Seite 910). Das Metall wird langsam angegriffen; die Masse färbt sich dunkelrothbraun und es entweicht schweflige Säure. Man kann aus letzterem Grunde von Zeit zu Zeit erkalten lassen und wieder etwas Säure zusetzen. Die erkaltete Salzmasse ist gelb, selten rosenroth; sie löst sich sehr langsam in kaltem, rasch in kochendem Wasser. Die Auflösung ist gelb; Alkalien schlagen aus derselben nur den grössten Theil des Rhodiumoxyds nieder. Um das Oxyd vollständig aus dem Salze zu erhalten, muss man dasselbe, mit kohlensaurem Natron gemengt, zum Rothglühen erhitzen.

Ein anderes schwefelsaures Rhodiumsesquioxydulkali fällt als weisses Pulver nieder, wenn man schweflige Säure zu der Auflösung von Kaliumrhodiumsesquichlorür giebt. Es ist fast unlöslich in Wasser und scheint nach der Formel: $KaO, SO_3 + Rh_2O_3, 3SO_3$ zusammengesetzt zu sein.

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul wird durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure erhalten. Es ist ein dunkelrothes zerfliessliches Salz und giebt mit salpetersaurem Natron dunkelrothe Krystalle des Doppelsalzes: $NaO, NO_5 + Rh_2O_3, 3NO_5$.

Rhodiumoxyd: RhO_2. In 100: Rhodium 76,5, Sauerstoff 23,5. — Wird Rhodiummetall mit Salpeter und Kalihydrat geglüht und geschmolzen, so verwandelt es sich in kaffeebraunes wasserfreies Rhodiumoxyd, das unlöslich ist in allen Säuren und in Alkalien. Man muss das, nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser u. s. w. erhaltene Oxyd, nochmals mit Salpeter und Kalihydrat schmelzen, um die letzten Spuren von Metall vollständig in Oxyd zu verwandeln. Berzelius fand, weil er dies nicht gethan, für das Oxyd die Formel: Rh_2O_3, nahm es daher für Sesquioxydul, nannte es aber Oxyd. Zur Enfernung anhängender Spuren von Kali wird das Oxyd mit concentrirter Salpetersäure digerirt.

Rhodiumsesquioxydulhydrat giebt beim Schmelzen mit Kali und Salpeter ebenfalls braunes Rhodiumoxyd.

Wie schon gesagt ist das braune Rhodiumoxyd unlöslich in den Säuren, selbst in Königswasser und unveränderlich beim Schmelzen mit Alkalien. Dem ohngeachtet lässt sich auf dies Verhalten keine Methode der Scheidung des Rhodiums gründen, weil dies Verhalten durch das Vorkommen anderer Platinmetalle abgeändert wird. Schmilzt man

z. B. iridiumhaltiges Rhodium mit Salpeter und Kali, laugt man aus und behandelt man die zurückbleibenden Oxyde mit Königswasser, so löst sich neben Iridiumoxyd die grösste Menge des Rhodiumoxyds (Clauss).

Rhodiumsesquioxyduloxyd. Wenn man frisch gefälltes Rhodiumsesquioxydulhydrat in Kalilauge löst, und Chlor durch die Lösung leitet, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelatinöser schwarzgrüner Niederschlag aus, welcher mehr Sauerstoff als das Sesquioxydul enthält und sich in Salzsäure mit grüner Farbe löst. Diese Lösung giebt beim Erhitzen Chlor aus und verwandelt sich in die rothe Lösung des Sesquichlorürs. Der Niederschlag ist also ein Sesquioxyduloxyd, vielleicht Rh_2O_3, RhO_2 (Clauss).

Verbindungen mit den Halogenen.

Von den Verbindungen des Rhodiums mit Chlor ist, nach Clauss, mit Sicherheit nur das Sesquichlorür, Rh_2Cl_3 gekannt.

Rhodiumsesquichlorür: Rh_2Cl_3. In 100: Rhodium 49,5, Chlor 50,5. — Rhodiummetall verwandelt sich, bei schwacher Glühhitze, durch anhaltende Behandlung in einem Strome trocknen Chlorgases, unter Erglühen und starkem Anschwellen, in rosenrothes Sesquichlorür. Das erhaltene Product muss zerrieben und wiederholt in Chlorgas erhitzt werden, um die letzten Spuren des Metalls in Sesquichlorür überzuführen. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel war Ursache, dass Berzelius auf diesem Wege ein Chlorid erhielt, für welches die Formel: $2\,RhCl, Rh_2Cl_3$, passte.

Das wasserfreie Rhodiumsesquichlorür ist eine sehr indifferente Substanz. Säuren, selbst Königswasser, lösen nichts davon auf. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge quillt es auf und wird gelblich. Es entlässt erst beim starken Rothglühen das Chlor und selbst Wasserstoff zerlegt es beim Erhitzen nur langsam.

Wie oben S. 911 angegeben ist, löst sich Rhodiumsesquioxydulhydrat sehr leicht in Salzsäure; das wasserhaltige Sesquichlorür ist daher löslich. Behandelt man das mit Kalilauge gekochte wasserfreie Sesquichlorür mit concentrirter Salzsäure, so löst sich Chlorür mit rosenrother Farbe, aber der grösste Theil des wasserfreien Chlorürs bleibt mit seiner ursprünglichen Farbe zurück. Es ist also durch das Kochen mit Kalilauge ein kleiner Theil des Sesquichlorürs in Sesquioxydulhydrat verwandelt worden.

Nach Berzelius erhält man eine Lösung des Sesquichlorürs durch Fällen einer Lösung von Kalium-Rhodiumsesquichlorür mit Kieselflusssäure. Die rothe Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine braune, nicht krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst.

Das Rhodiumsesquichlorür giebt, nach Clauss, mit den alkalischen

Chlorüren zwei Classen von Doppelchlorüren, welche resp. der Formel: $2\,RCl, Rh_2Cl_3$ und $3\,RCl, Rh_2Cl_3$ entsprechen.

Natrium-Rhodiumsesquichlorür: $3\,NaCl, Rh_2Cl_3 + 24\,HO$ (17,3 Proc. Rhodium).

Zur Darstellung dieses Salzes verwandelt man am besten metallisches Rhodium, durch Erhitzen in Chlorgas, in Sesquichlorür, von diesem mengt man dann 1 Thl. mit 2 Thln. Kochsalz und erhitzt das Gemenge abermals in Chlorgas. Es gelingt auf diese Weise besser das Metall aufzuschliessen, als wenn man dasselbe mit Kochsalz gemengt der Einwirkung von Chlorgas aussetzt. Aus der Lösung der Masse krystallisirt das Salz leicht in triklinometrischen Prismen heraus, welche stark glänzen und eine tief kirschrothe, ins Schwärzliche spielende Farbe haben.

Die Krystalle schmelzen leicht im Krystallwasser, verwittern sehr bald an der Luft, werden undurchsichtig und dunkelrosenroth. Vollkommen zerfallen, haben sie 20 Aeq. Wasser verloren und schmelzen sie dann erst bei Glühhitze. In der Glühhitze wird das Metall reducirt (Clauss).

Berzelius giebt den Wassergehalt des Salzes zu 18 Aeq. an; er hat das pulverförmige Salz mit Alkohol gewaschen, möglich also, dass es dabei 6 Aeq. Wasser verloren.

Die Lösung des Natrium-Rhodiumsesquichlorürs verhält sich, nach Clauss, gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge in geringer Menge zu einer ziemlich concentrirten Lösung des Salzes gegeben, bewirkt erst nach einiger Zeit einen krystallinischen kirschrothen Niederschlag, ein Gemenge von Sesquioxydulhydrat und Kalium-Rhodiumsesquichlorür. Nach längerem Stehen, oder sogleich beim Erhitzen, wird die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich citrongelbes Sesquioxydulhydrat aus, jedoch bleibt noch viel Rhodium in Lösung, weil dies Oxyd löslich in Kali ist. Giebt man daher zu der Lösung des Rhodiumsalzes auf einmal einen grossen Ueberschuss an Kalilauge, so färbt sie sich nach und nach citrongelb, aber es entsteht selbst beim Erhitzen keine Fällung. Aus dieser alkalischen Flüssigkeit scheidet Chlorgas ein schwarzgrünes Oxyd ab und tröpfelt man in dieselbe Alkohol, so erzeugt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich von reducirtem Rhodium. Dies Verhalten ist sehr charakteristisch, indem die übrigen Platinmetalle auf diese Weise nur beim Erhitzen reducirt werden.

Ammoniakflüssigkeit bewirkt in der Lösung allmälig die Ausscheidung von gelbem Sesquioxydulhydrat. Die darüber stehende Flüssigkeit bleibt gelb gefärbt und enthält eine Rhodiumbase. Giebt man zu der verdünnten Lösung des Rhodiumsalzes viel Ammoniakflüssigkeit, so bleibt fast alles gelöst (siehe unten Rhodiumbase).

Borax fällt aus der Lösung gelbes Sesquioxydulhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erhitzen sogleich. Der Nieder-

schlag löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auf. Borax ist daher das beste Fällungsmittel für Rhodium.

Phosphorsaures Natron verhält sich wie Borax.

Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, so wie essigsaures Bleioxyd bringen rosenrothe Niederschläge hervor von $3\,AgCl, Rh_2Cl_3$ u. s. w.

Jodkalium ändert die Farbe der Lösung in gelb um; nach längerer Zeit wird die Lösung dunkler und es fällt schwarzbraunes Sesquijodür nieder, beim Erhitzen sogleich.

Rhodankalium färbt die Lösung safrangelb.

Ameisensaures Natron entfärbt die Lösung und reducirt beim Erhitzen das Metall.

Schwefelsaures Eisenoxydul wirkt nicht reducirend.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, beim Erhitzen sogleich Schwefelrhodium ab.

Die Verbindung $2\,NaCl, Rh_2Cl_3$ ist noch nicht erhalten worden.

Ammonium-Rhodiumsesquichlorür. — Das Salz: $3\,AmCl, Rh_2Cl_3 + 3\,HO$ (26,2 Proc. Rhodium) wird durch Wechselzersetzung aus dem Natriumsalze und Salmiak erhalten. Es krystallisirt aus der gemischten Lösung der beiden Salze, beim freiwilligen Verdunsten derselben an einem warmen Orte, sehr schön heraus. Bei der Verarbeitung der schwarzen Platinfällung, nach Clauss (S. 909), wird es ebenfalls erhalten.

Das Salz hat die Farbe des Natronsalzes; die Krystalle sind aber schiefe rhombische Säulen mit abgestumpften Kanten und zweiflächig zugespitzt. Es ist leicht löslich in Wasser, auch löslich in verdünnter Salmiaklösung, nicht löslich in Weingeist. In der Glühhitze hinterlässt es Rhodium in der Form der Krystalle (Clauss).

Wenn man die Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt, etwas abraucht und erkalten lässt, so krystallisiren kurze Prismen und sechsseitige Tafeln eines anderen Salzes, nämlich: $2\,AmCl, Rh_2Cl_3 + 2\,HO$ (31 Proc. Rhodium) heraus. Die Krystalle dieses, schon von Berzelius beobachteten Salzes sind schwerer löslich und heller von Farbe als das vorige Salz. Beim Erhitzen der Lösung des vorigen Salzes findet also eine Zersetzung desselben in Salmiak und dies Salz statt, und in der That schmeckt die Lösung, nach dem Erhitzen, nach Salmiak, während sie vorher wenig salzig, metallisch bitter schmeckt. Auch eine bemerkbare Veränderung der Farbe findet statt, die dunkel himbeerrothe ins Violette spielende Farbe der Lösung wird nämlich durchs Erhitzen bräunlich. Die Lösungen aller anderen Salze der Reihe, $3\,RCl, Rh_2Cl_3$, verhalten sich auf gleiche Weise (Clauss).

Kalium-Rhodiumsesquichlorür. — Das Salz: $2\,KaCl, Rh_2Cl_3$

$+ 2HO$ ist schon von Wollaston und Berzelius beschrieben worden. Es entsteht beim Glühen von Rhodium oder Rhodiumsesquichlorür mit Chlorkalium in Chlorgas, Auflösen der schwarzen Salzmasse in Wasser und Verdunsten der schön rothen Lösung. Man erhält es auch durch Wechselzersetzung aus dem Natrium-Rhodiumsesquichlorür und Chlorkalium.

Das Salz krystallisirt in kleinen braunen triklinometrischen Prismen, welche ziemlich schwer löslich in Wasser sind und von Alkohol nicht gelöst werden.

Das Salz: $3KaCl, Rh_2Cl_3 + 6HO$, entsteht, wenn man eine Lösung von Rhodiumsesquioxydulhydrat in Salzsäure, also eine Lösung von Rhodiumsesquichlorür, mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt aus der gelben, allmälig roth werdenden Lösung nach einigen Wochen in dunkelrothen Prismen aus, ist schwerer löslich als das vorige Salz und verwittert an der Luft, indem es 3 Aeq. Wasser verliert.

Clauss hat auch Verbindungen des Rhodiumsesquichlorürs mit Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei dargestellt. Sie sind hellrosenroth, unlöslich in Wasser (Clauss, Beiträge).

Kalium-Rhodiumsesquicyanür: $3KaCy, Rh_2Cy_3$. — Dies Doppelcyanür wird wie das entsprechende Iridiumsalz erhalten, mit welchem es grosse Aehnlichkeit hat (S. 896). Die durch Schmelzen des Ammonium-Rhodiumsesquichlorürs mit Cyankalium erhaltene Masse ist aber roth, nicht gelbgrünlich, wie bei Iridium, und giebt man zu der Lösung des Salzes eine geringe Menge einer Säure, besonders Essigsäure, so tritt bald eine schwache, vorübergehende rosenrothe Färbung ein. Die Gewinnung des Salzes wird dadurch sehr erschwert, dass es gleiche Löslichkeit hat mit dem zugleich entstehenden Chlorkalium, deshalb durch Krystallisation schwierig davon zu trennen ist (Clauss, Beiträge).

Product der Einwirkung von Ammoniak auf Rhodiumsesquichlorür. (Sogenannte Rhodiumbase.)

Clauss hat eine, seiner Iridiumbase, entsprechende Rhodiumbase dargestellt, ein Pentammin-Rhodiumsesquioxydul: $5H_3N^\frown Rh_2O_3$, ferner Salze dieser Base und die Chlorverbindung des Radicals.

Die Chlorverbindung, Pentammin-Rhodiumsesquichlorür: $5H_3N^\frown Rh_2Cl_3$. — Wenn man eine verdünnte Lösung des Ammonium-Rhodiumsesquichlorürs: $3AmCl, Rh_2Cl_3 + 3HO$ mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit vermischt, so entsteht eine citrongelbe Lösung, aus der ein sehr geringer Niederschlag von Rhodiumoxydhydrat niederfällt. Wird hierauf die filtrirte Flüssigkeit verdampft, so resultirt eine trockne, hellgelbe, ins Röthliche sich ziehende Salzmasse, aus welcher Wasser Salmiak auszieht, mit Zurücklassung eines schwer löslichen,

gelben krystallinischen Pulvers. Dies ist unsere Chlorverbindung, jedoch nicht rein. Um sie zu reinigen wird sie in siedender Ammoniakflüssigkeit gelöst und die filtrirte Lösung im Wasserbade verdampft. Bei gehöriger Concentration scheidet sich das Chlorür in kleinen triklinometrischen durchsichtigen Prismen aus.

Es ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, ohne Zersetzung löslich in Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit, es zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Salmiak, Stickstoff und metallisches Rhodium. Von Sauerstoffsäuren wird es nur schwierig und unvollständig zerlegt.

Die Base, Pentammin-Rhodiumsesquioxydul: $5\,H_3N^\frown Rh_2O_3$. — Um die Base zu erhalten, wird das feingeriebene Chlorür mit Silberoxyd und Wasser acht Tage lang bei etwas erhöhter Temperatur digerirt. Es entsteht eine hellgelbe, alkalische Flüssigkeit, von herbem, alkalischem Geschmack und dem Geruche der Kalilauge, eine Lösung der Base, welche beim Verdampfen im Vacuo eine gelbliche stark alkalische Salzmasse giebt.

Die Ausbeute ist nur gering, weil das Chlorür mit dem bei der Zersetzung sich bildenden Chlorsilber eine schwer lösliche Verbindung bildet, in welcher das meiste Material zurückbleibt.

Die Base verbindet sich direct mit Säuren zu Salzen; sie treibt beim Kochen mit Salmiaklösung Ammoniak aus und es entsteht Chlorür.

Das Kohlensäure-Salz: $5\,H_3N^\frown Rh_2O_3,\ 3\,CO_2 + 3\,HO$ wird wie das entsprechende Iridiumsalz erhalten, durch Eingiessen der Lösung der Base in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche, Schütteln und Verdampfen der Flüssigkeit (S. 899). Es bleibt als weisse alkalische Salzmasse zurück, ist luftbeständig, löst sich sehr leicht in Wasser ist unlöslich in Alkohol, braust mit Säuren stark auf und reagirt stark alkalisch.

Das Salpetersäure-Salz: $5\,H_3N^\frown Rh_2O_3,\ 3\,NO_5$. Durch Neutralisiren der Base mit verdünnter Salpetersäure zu erhalten. Es ist gelblich weiss, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das Schwefelsäure-Salz: $5\,H_3N^\frown Rh_2O_3,\ 3\,SO_3 + 3\,HO$. Direct aus Base und Säure darzustellen. Die prismatischen Krystalle sind gelblich weiss und können sehr gross erhalten werden. Kocht man das Chlorür mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt ist, so entweicht Salzsäure und es krystallisirt beim Erkalten ebenfalls Schwefelsäure-Salz aus. Die Zersetzung des Chlorürs ist aber sehr unvollständig.

Von Clauss sind auch noch das Oxalsäure- und Phosphorsäure-Salz der Base dargestellt worden; jenes ist krystallinisch, dieses trocknet zu einer gummigen Masse ein.

Verbindungen mit Schwefel.

Nach Berzelius bildet das Rhodium beim Erhitzen in Schwefeldampf, unter Erglühen, das Sulfuret: Rh S, und, nach Vauquelin entsteht dies Sulfuret beim Weissglühen von Rhodiumsalmiak mit Schwefel. Fellenberg erhielt es durch Fällen der Auflösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorür mit Schwefelwasserstoff, wobei schwarzbraunes Sesquisulfuret: Rh_2S_3 niederfällt, und Glühen des getrockneten Niederschlags in einem Strome Kohlensäuregas. Wollaston benutzte das Sulfuret, um das Rhodium in zusammenhängender Masse zu erhalten (siehe oben S. 910), indem er es unter Zutritt der Luft erhitzte und mit dem Hammer bearbeitete.

Legirungen des Rhodiums sind nur wenige bekannt. Mit Arsen schmilzt das Rhodium zusammen; treibt man aus der Legirung das Arsen durch starke Hitze aus, so bleibt ein Rhodiumkorn zurück. Geringe Mengen von Rhodium sollen die Güte des Stahles erhöhen.

Zur Bestimmung und Scheidung des Rhodiums. — Um das Rhodium in einer Lösung zu bestimmen, wird dieselbe mit einem Ueberschusse an kohlensaurem Natron versetzt, eingetrocknet und der Rückstand im Platintiegel geglüht. Beim Behandeln der geglühten Masse bleibt Rhodiumsesquioxydul zurück, das man sammelt, zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser auswäscht und hierauf durch Wasserstoffgas reducirt.

Die Scheidung des Rhodiums von den Metallen, mit denen es vorkommt, das heisst von den Metallen des Platinerzes, ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was über die Verarbeitung dieses Erzes bei Platin und Iridium gesagt worden ist. Durch anhaltendes und wiederholtes Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali, so lange sich die Salzmasse noch färbt, kann das Rhodium von den Metallen getrennt werden, auf welche das zweifach schwefelsaure Kali nicht wirkt.

Bei der Behandlung der mit Kochsalz gemengten Platinmetalle in einem Strome Chlorgas entsteht Natrium-Rhodiumsesquichlorür, welches in Alkohol unlöslich ist, während die entsprechenden Salze von Platin, Iridium, Ruthenium u. s. w. von Alkohol gelöst werden.

Die Scheidung des Rhodiums von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht oder nicht aus sauren Lösungen gefällt werden, ist nicht gut durch Schwefelwasserstoffgas zu erreichen, weil das Rhodium nur unvollständig davon gefällt wird (H. Rose).

Osmium.

Zeichen: Os; Aequivalent: 99,4 oder 1242,5. — Fremy fand das Aequivalent = 1247,8, welche Zahl er indess nur als eine annähernde betrachtet (Journ. für prakt. Chemie. Bd. 33, S. 410).

Das Osmium ist gleichzeitig mit dem Iridium im Jahre 1803 von Tennant entdeckt worden. Während es sich durch manche seiner Verbindungen an die Platinmetalle anschliesst, hat es in anderer Hinsicht Aehnlichkeit mit Arsen und Tellur.

Körner von Osmium-Iridium sind dem Platinerze beigemengt und auch die Körner des gediegenen Platins enthalten bisweilen Osmium-Iridium, gleichsam eingeschmolzen, welche bei der Behandlung des Erzes mit Säuren zurückbleiben (S. 882).

Die Gewinnung des Osmiums ist mit der des Iridiums und Rutheniums verbunden, mit welchen Metallen es in den Körnern des Osmium-Iridiums und in den Platinrückständen vorkommt (S. 882 und 901). Die schwarzen, pulverigen Platinrückstände sind im Allgemeinen ziemlich arm an Osmium, man verarbeitet deshalb am besten die in krystallinischen Blättchen vorkommenden Rückstände. Die Abscheidung des Osmiums bietet keine Schwierigkeiten dar, weil die höchste Oxydationsstufe desselben, die Osmiumsäure, in welche das Metall leicht übergeführt werden kann, sehr flüchtig ist, so dass sie sich abdestilliren lässt, aber die Arbeit ist eine unangenehme und gefährliche, weil der Dampf der Säure die Respirations-Organe und die Haut äusserst heftig angreift.

Hat man das Osmium-Iridium, nach der Methode von Wöhler, aufgeschlossen, indem man dasselbe mit Kochsalz gemengt, in einer Glasröhre oder Porzellanröhre bei Glühhitze der Einwirkung von Chlorgas aussetzte, so findet sich in der angelegten Vorlage entweder feste Osmiumsäure, nämlich wenn man dieselbe leer gelassen, oder osmiumsaures Kali oder Ammoniak, wenn man Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit in dieselbe gebracht hatte (S. 882).

Aus dem Wasserauszuge der aufgeschlossenen Masse fällt, auf Zusatz von etwas Ammoniak, beim Erwärmen ein schwarzbraunes Präcipitat von Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd nieder, welches, nach dem Auswaschen, mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure in einer Retorte bis zur Trockne destillirt wird, wobei Osmiumsäure übergeht, die man frei oder besser in kalihaltigem Wasser auffangen kann.

War das Osmium-Iridium, nach Fritzsche, durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali aufgeschlossen worden, so scheidet sich aus dem geklärten Auszuge, welcher rutheniumsaures und osmiumsaures Kali enthält, bei genauer Sättigung mit Salpetersäure, Rutheniumsesquioxydul ab, und die davon getrennte Flüssigkeit enthält osmiumsaures Kali (S. 884). Sie giebt, mit Salpetersäure destillirt, Osmiumsäure. — Wird Osmium-Iridium mit Salpeter geschmolzen, so enthält der Wasserauszug der Schmelze chromsaures, osmiumsaures, kieselsaures, iridiumsaures, rutheniumsaures und titansaures Kali, neben salpetrigsaurem und freiem Kali. Säuert man diesen Auszug mit Schwefelsäure an, wobei salpetrige Dämpfe auftreten, und destillirt man, so geht Osmiumsäure über. Der schwarze Absatz in der Retorte enthält ebenfalls noch Os-

mium, welches bei der Destillation desselben mit Königswasser als Osmiumsäure erhalten wird. Natürlich kann man denselben auch von Neuem mit Salpeter schmelzen, und die Schmelze, nach dem Auflösen mit Wasser, unter Zusatz einer Säure destilliren.

Wenn man den Wasserauszug der durch Schmelzen des Osmium-Iridiums mit Salpeter erhaltenen Masse, anstatt ihn sogleich mit einer Säure zu destilliren, längere Zeit stehen lässt und eindampft, so bildet sich eine Ablagerung, aus welcher durch siedendes Wasser osmigsaures Kali ausgezogen werden kann, das beim Erkalten sehr schön krystallisirt und welches ein sehr reines Osmium-Präparat ist. Was siedendes Wasser von dieser Ablagerung ungelöst lässt, giebt, mit Königswasser destillirt, Osmiumsäure, und eben so liefert auch die Flüssigkeit, aus welcher sich die Ablagerung gebildet hat, bei der Destillation mit einer Säure noch viel Osmiumsäure (Clauss, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 34. S. 421).

Bei dem Fremy'schen Verfahren der Verarbeitung des Platinrückstandes, durch Rösten in einem Luftstrome, sammelt sich der grösste Theil des Osmiums als Osmiumsäure in den Vorlagen an (siehe S. 885).

Die Osmiumsäure, das osmiumsäurehaltige Destillat, oder das osmigsaure Kali können als die Ausgangspunkte für die Bereitung der übrigen Osmium-Präparate benutzt werden.

Zur Darstellung des Metalles giebt es verschiedene Wege. Aus einer Lösung von osmigsaurem Kali fällt Salmiak eine gelbe Verbindung, von welcher unten die Rede sein wird; erhitzt man dieselbe in einem Wasserstoffstrome, so resultirt vollkommen reines Osmium, welches Metallglanz besitzt (Fremy). War bei der Verarbeitung des Osmium-Iridiums die Osmiumsäure in verdünnter Kalilösung aufgefangen worden, so verwandelt man das osmiumsaure Kali darin, wie es später gelehrt werden soll, durch Zusatz von etwas Alkohol in osmigsaures Kali. hatte man die Osmiumsäure frei aufgefangen, so sättigt man dieselbe erst mit Kali.

Oder man sättigt die Osmiumsäure mit Ueberschuss von Ammoniak (war verfahren, wie S. 885 angegeben, so löst man die Säure der Vorlage in der ammoniakalischen Flüssigkeit auf) und erwärmt die Flüssigkeit mehrere Stunden lang bei 40 bis 50° C., wobei sie immer dunkler, zuletzt schwarzbraun wird. Die Osmiumsäure und das Ammoniak zersetzen sich hierbei wechselseitig, es entweicht Stickstoffgas und es bildet sich eine Auflösung von Osmiumsesquioxydul in Ammoniak. Nun dunstet man das überschüssige Ammoniak ab, und wäscht das ausgeschiedene, braune, ammoniakhaltige Sesquioxydul sorgfältig aus. Ein Theil davon bleibt aufgelöst, wenn die Lösung Salpetersäure oder Salzsäure enthält; um diesen noch zu gewinnen, muss man die Lösung unter Zusatz von Aetzkali eindampfen. Das erhaltene Sesquioxydul wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit ein wenig Salmiak versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Retorte so lange erhitzt, als sich

noch Salzsäure entwickelt und Salmiak sublimirt. Das Osmium bleibt als zusammenhängende poröse Masse von bläulich grauem Metallglanz zurück.

Man kann auch die Lösung der Osmiumsäure (resp. des osmiumsauren Kalis oder Ammoniaks) mit Salzsäure ansäuern, Quecksilber in dieselbe bringen und damit mehrere Tage bei ohngefähr 40°C. digeriren. Das Osmium wird reducirt; es entstehen Calomel und pulveriges Osmiumamalgam, welche man sammelt und auswäscht. Beim Erhitzen dieses Gemenges, zweckmässig in einem Strome Wasserstoffgas, erhält man das Osmium als schwarzes Pulver.

Nach Döbereiner kann man die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung der Osmiumsäure mit einem Ameisensäure-Salze erwärmen, wodurch das Osmium als blauschwarzes Pulver gefällt wird.

Beim Erhitzen vieler Verbindungen des Osmiums, z. B. des Ammonium-Osmiumchlorids in Wasserstoffgas, wird das Osmium reducirt; mit der Osmiumsäure, da diese zu flüchtig, gelingt indess die Reduction nur, wenn man sie, dampfförmig mit Wasserstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre leitet.

Das Osmium ist in cohärentem Zustande ein weisses Metall, das sich leicht pulverisiren lässt. Das specif. Gewicht ist zu ungefähr 10 gefunden worden; es ist aber wahrscheinlich weit höher, da das specif. Gewicht des natürlichen Osmium-Iridiums zwischen 19,5 und 21,1 liegt, und zwar der letzteren Zahl um so näher, je mehr es Osmium enthält. Das Metall ist weder geschmolzen noch verflüchtigt worden. In dem zertheilten Zustande, wie man es aus dem Amalgam erhält, ist es sehr brennbar; noch entzündlicher ist das mittelst Ameisensäure reducirte (Osmiummohr); erhitzt man es an einer Stelle, so glimmt es fort und verbrennt ohne einen Rückstand zu hinterlassen, indem die flüchtige Osmiumsäure entsteht. In dichtem Zustande hört es auf zu verbrennen, wenn man es von dem Feuer nimmt. Erhitzt man ein wenig Osmium auf dem Rande eines Platinblechs in dem äusseren Saume der Spiritusflamme, so wird dieselbe oberhalb der Probe leuchtend, wie von ölbildendem Gase, von dem sich im feinzertheilten Zustande ausscheidenden Osmium und Kohlenstoff. In Chlorgas erhitzt, verbindet es sich direct mit dem Chlor.

Fein zertheilt und nicht stark geglüht, wird das Osmium durch Salpetersäure und Königswasser oxydirt, und die entstandene Osmiumsäure destillirt beim Erhitzen, mit den Säuren und dem Wasser, über. Nach starkem Glühen wird es nicht mehr auf nassem Wege oxydirt (Berzelius). Mit Salpeter oder Kalihydrat und Salpeter geglüht, giebt es osmiumsaures Kali.

Verbindungen des Osmiums.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Fünf Oxydationsstufen des Osmiums sind gekannt, das Oxydul: OsO, das Sesquioxydul: Os_2O_3, das Oxyd: OsO_2, die osmige Säure: OsO_3 und die Osmiumsäure OsO_4. Nur die letztere lässt sich direct darstellen, die ersten drei erhält man aus den proportionalen Chlorverbindungen; die osmige Säure lässt sich nicht isoliren.

Osmiumoxydul: OsO. — Aus einer Auflösung von Kaliumosmiumchlorür scheidet Kalilauge nach einigen Stunden dunkelgrünes, fast schwarzes, kalihaltiges Osmiumoxydulhydrat ab, aus welchem sich das Kali durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Zum Glühen erhitzt giebt es Wasser ab, an der Luft erhitzt oxydirt es sich zu der flüchtigen Osmiumsäure. Mit brennbaren Körpern verpufft es; Wasserstoffgas reducirt es sehr leicht. Von Säuren wird es langsam, aber vollständig aufgelöst und giebt dunkelgrüne Auflösungen (Berzelius).

Osmiumsesquioxydul: Os_2O_3. — Wird eine Auflösung von Osmiumsäure mit Ammoniak übersättigt, und die goldgelbe Flüssigkeit einer Temperatur von 40° bis 60°C. ausgesetzt, so färbt sie sich, unter Entwickelung von Stickstoffgas, schwarzbraun, und es scheidet sich eine Verbindung von Osmiumsesquioxydul mit Ammoniak und Wasser aus (siehe oben). Der grösste Theil dieser Verbindung bleibt indess aufgelöst, und kann durch Verdampfen der Auflösung erhalten werden. Nach dem Trocknen ist die Verbindung braunschwarz. Sie giebt beim Erhitzen Wasser und Stickstoffgas, mit Zurücklassung von Metall. Von Säuren wird sie ein wenig aufgelöst, die Lösungen sind gelblichbraun bis schwarzbraun und weder Zink noch Eisen fällen daraus das Metall. Auch von den kohlensauren Alkalien wird sie gelöst, ohne dass sich das Ammoniak davon trennt (Berzelius). Nach Fremy scheidet sich braunschwarzes Sesquioxydulhydrat aus, wenn man Osmigsäure-Salz durch eine Säure zersetzt (siehe osmige Säure).

Osmiumoxyd: OsO_2. — Wird eine Auflösung von Kaliumosmiumchlorid (siehe dies) mit kohlensaurem Kali vermischt, so scheidet sich, bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Erwärmen sogleich, kalihaltiges Osmiumoxydhydrat ab, aus welchem sich das Kali durch verdünnte Säuren ausziehen lässt. — Auf trocknem Wege wird das Oxyd durch Erhitzen des Doppelchlorids mit kohlensaurem Natron, Ausziehen der Salze durch Wasser und des Natrons durch Salzsäure, dargestellt.

Das Oxyd ist schwarz, kann bei Ausschluss der Luft Rothglühhitze ertragen, ohne Veränderung zu erleiden (nach Clauss zerfällt es beim Erhitzen in Osmiumsäure und Metall), oxydirt sich aber beim Erhitzen

an der Luft zu Osmiumsäure. Durch Wasserstoff wird es bei gewöhnlicher Temperatur reducirt; mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft es. Von Säuren wird es nicht gelöst; nur im Augenblicke seiner Entstehung kann es sich mit Säuren zu Salzen verbinden.

Schwefelsaures Osmiumoxyd resultirt beim Auflösen von Osmiumsulfid in kalter Salpetersäure. Destillirt man die überschüssige Säure ab, so geht zugleich etwas Osmiumsäure über und das Salz bleibt als syrupartige Masse zurück. Die wässerige Lösung ist gelb und schmeckt zusammenziehend. Alkalien fällen sie nicht und schweflige Säure färbt sie nicht blau (Berzelius).

Osmige Säure: OsO_3. — Diese Oxydationsstufe des Osmiums, welche nur in Verbindung mit Basen gekannt ist, wurde von Fremy entdeckt. Bei dem Versuche, die Osmigsäure-Salze durch eine Säure zu zersetzen, zerfällt die freigemachte osmige Säure sogleich in Osmiumsäure und Osmiumsesquioxydulhydrat, welches sich im Ueberschuss der Säure löst.

$$5\,OsO_3 \text{ geben: } 3\,OsO_4 \text{ und } Os_2O_3\,^{*}).$$

Die Osmigsäure-Salze lassen sich im Allgemeinen durch Desoxydation der Osmiumsäure-Salze darstellen. Zur Darstellung des osmigsauren Kalis giesst man in eine Auflösung von osmiumsaurem Kali einige Tropfen Alkohol; die Flüssigkeit erhitzt sich, entwickelt Aldehyd, färbt sich rosa und setzt bald einen krystallinischen Niederschlag von osmigsaurem Kali ab. Die Flüssigkeit entfärbt sich vollständig und hält kein Osmium zurück. Um das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten, muss man die Bildung langsam vorgehen lassen. Man vermischt, zu diesem Zwecke, eine sehr alkalische Lösung des osmiumsauren Kalis mit salpetrigsaurem Kali, wo dann das Salz in grossen Octaëdern krystallisirt (Fremy, Journal für praktische Chemie, Bd. 33, S. 411 u. f.).

Clauss hat die Beobachtung gemacht, dass schon ein Ueberschuss von Kali in der Lösung des osmiumsauren Kalis, mit der Zeit, und besonders in der Wärme, die Bildung und Ausscheidung von osmigsaurem Kali veranlasst (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 34, S. 424, siehe auch oben Seite 919).

Eine Lösung von osmiumsaurem Kali löst auch direct Osmiumsesquioxydul auf und verwandelt sich in eine Auflösung von osmigsaurem Kali (Fremy).

Das osmigsaure Kali ist roth, löslich in Wasser, aber völlig unlöslich in Alkohol und Aether; es krystallisirt in Octaëdern, kann aber nicht aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden, da es sich in dieser sehr leicht, beim Kochen derselben fast augenblick-

*) Ist das ausgeschiedene Oxyd vielleicht OsO_2? wo dann $2\,OsO_3 = OsO_4$ und OsO_2.

lich, in osmiumsaures Kali und Sesquioxydulhydrat zersetzt. Die Formel für das Salz ist: $KaO, OsO_3 + 2HO$.

Beim Stehen an der Luft absorbirt die Lösung des osmigsauren Kalis Sauerstoff und verwandelt sich vollständig in eine Lösung von osmiumsaurem Kali. Schwefelsäure scheidet aus der Lösung, wie schon oben angedeutet, Osmiumsesquioxydulhydrat ab, indem zugleich Osmiumsäure entsteht. Schweflige Säure entwickelt ebenfalls Osmiumsäure, bringt dann aber schnell einen schön indigblauen Niederschlag hervor (siehe Osmiumsäure).

Osmigsaures Natron kann nicht leicht krystallisirt erhalten werden, gleicht sonst dem Kalisalze.

Osmigsaurer Baryt wurde von Clauss erhalten, indem er heisses Barytwasser zu flüssiger Osmiumsäure goss und die Lösung längere Zeit in einer verschlossenen Flasche stehen liess. Es schied sich nach und nach in schwarzen demantglänzenden Prismen aus, welche der Formel: $BaO,OsO_3 + HO$ entsprachen (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 34, S. 424).

Osmiamid. Eine höchst interessante Wirkung übt Ammoniak in der Kälte auf osmigsaures Kali. Giesst man nämlich Ammoniakflüssigkeit in eine Auflösung von osmigsaurem Kali, so verliert die Lösung augenblicklich die rothe Farbe, und es scheidet sich ein Körper aus, dessen Zusammensetzung der Formel: OsO_2,H_2N entspricht. Er ist von Fremy, dem Entdecker, Osmiamid genannt worden. Giebt man zu der Lösung des osmigsauren Kalis Salmiaklösung, so entsteht sofort ein citrongelber Niederschlag, der vollkommen unlöslich ist in dem Ueberschuss des Ammoniaksalzes. Er entspricht der Formel: $AmCl + OsO_2,H_2N$, kann also als eine Verbindung von Salmiak mit Osmiamid betrachtet werden. Diese Verbindung ist es, aus welcher das Osmium sehr schön metallisch erhalten wird (S. 919). Wasser löst sie, Weingeist wirkt nicht auflösend (Fremy, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 33, S. 414).

Osmiumsäure: OsO_4. — Aequivalent: 131,4 oder 1642,5. — In 100: Osmium 75,7, Sauerstoff 24,3. Osmiumsäure bildet sich, wenn Osmium verbrannt wird, oder wenn man Osmium und seine niederen Oxydationsstufen mit Salpetersäure oder Salpeter-Salzsäure behandelt. Beim Glühen des Osmiums und seiner niederen Oxydationsstufen mit Salpeter entsteht osmiumsaures Kali.

Zur Darstellung der Säure nimmt man eine, mit zwei neben einander befindlichen Kugeln versehene Kugelröhre, bringt in die eine Kugel Osmiummetall und leitet langsam einen Strom Sauerstoffgas darüber, während man gelinde mit einer Spirituslampe erhitzt. Die entstehende Säure setzt sich in der zweiten Kugel in Krystallen ab. Wie die Säure bei der Verarbeitung des Osmium-Iridiums auftritt, ist oben Seite 882 u. f. ausführlich besprochen worden.

Die Osmiumsäure bildet lange farblose Prismen. Sie riecht im höchsten Grade stechend und durchdringend, ähnlich dem Chlorschwe-

fel. Von diesem Geruche der Säure, welcher stets bemerkt wird, wenn man oxydirbare Verbindungen des Osmiums an der Luft erhitzt, hat das Metall den Namen erhalten (ὀσμὴ, Geruch). Der Geschmack der Osmiumsäure ist scharf und brennend, aber nicht sauer.

Durch die Wärme der Hand wird die Säure weich wie Wachs, beträchtlich unter 100° C. schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, und ein wenig über ihrem Schmelzpunkte siedet sie. Der Dampf greift Nase und Augen heftig an.

Wasser löst die Osmiumsäure langsam, aber in reichlicher Menge auf. Die Auflösung riecht stark wie die trockne Säure; sie reagirt nicht sauer. Alkohol und Aether lösen die Osmiumsäure ebenfalls auf, aber aus diesen Auflösungen scheidet sich nach einiger Zeit Osmium ab, indem Oxydationsproducte des Alkohols und Aethers gebildet werden. Aus der wässerigen Auflösung wird das Osmium durch viele organische Substanzen, so durch Fett und durch Ameisensäure reducirt, auch durch Quecksilber und durch die leichter oxydirbaren Metalle.

Bringt man ein Körnchen Osmiumsäure auf dem Rande eines Platinblechs in eine Weingeistflamme, so wird diese leuchtend von reducirtem Osmium.

Die Osmiumsäure ist eine so schwache Säure, dass sie auf nassem Wege nicht die Kohlensäure aus Kohlensäure-Salzen deplaciren kann; sie bildet Salze, die nicht krystallisiren und aus denen sie meistens durch Erhitzen ausgetrieben wird. Nur die feuerbeständigen Alkalien halten in der Glühhitze eine beträchtliche Menge von Osmiumsäure zurück. Die Auflösungen der Osmiumsäure-Salze sind gelb. Giebt man zu der Auflösung der Osmiumsäure Kalilauge, so verschwindet der Geruch der Säure; auf Zusatz einer Säure kommt derselbe wieder zum Vorschein; Wie Ammoniak einwirkt, ist oben Seite 919 besprochen. Das Verhalten des osmiumsauren Kalis ist Seite 922 angegeben.

Versetzt man eine Auflösung von Osmiumsäure mit schwefliger Säure, so wird dieselbe erst gelb, dann braun, dann prächtig tiefblau. Durch Verdampfen dieser Flüssigkeit erhält man eine blaue Masse, aus welcher Wasser viel Schwefelsäure aufnimmt. Solche blaue Flüssigkeiten oder Massen werden öfters bemerkt bei Einwirkung desoxydirender Körper, z. B. Gallusaufguss, auf die Osmiumsäure, was auf die Existenz einer blauen intermediären Oxydationsstufe deutet.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösung der Osmiumsäure braun, der Niederschlag scheidet sich aber nur auf Zusatz einer Säure ab. Schwefelammonium giebt eine schwarze Fällung.

Osman-Osmiumsäure: $OsO_4{}^\frown OsN$. Diese interessante, von Fritzsche und Struve entdeckte Verbindung (Journal für praktische Chemie, Bd. 41, S. 97 ff.) erscheint, wie die Formel zeigt, als eine mit Stickstoff-Osmium gepaarte Osmiumsäure. Die Säure entsteht durch Wechselwirkung von Ammoniak und Osmiumsäure; das Kalisalz z. B. wenn eine Auflösung von Osmiumsäure in überschüssiger Kalilauge mit

Ammoniak versetzt wird, wo es sich als gelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Die Zersetzung, durch welche die Bildung der neuen Säure stattfindet, besteht darin, dass 1 Aeq. Ammoniak seinen ganzen Wasserstoff, 1 Aeq. Osmiumsäure seinen ganzen Sauerstoff abgiebt, Stickstoff und Osmium derselben sich zu Stickstoff-Osmium verbinden, dieses aber im Entstehungsmomente mit 1 Aeq. unzersetzter Osmiumsäure zu der neuen gepaarten Säure sich vereinigt. Was aus dem vierten Aequivalent Sauerstoff der Osmiumsäure geworden (3 Aeq. O bilden mit 3 Aeq. H aus dem Ammoniak Wasser) ist nicht ermittelt.

Die Salze der Osman-Osmiumsäure haben die Eigenschaft, sich beim Erhitzen mit Explosion zu zersetzen, eine Eigenschaft, welche sie jedenfalls dem in der Säure enthaltenen Stickstoff-Osmium verdanken, und welche man als einen Beweis für die Richtigkeit der, durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzungsweise ansehen kann. Auch durch den Schlag explodiren einige derselben, und als Producte treten Osmium und Osmiumsäure auf. Das Quecksilberoxydulsalz allein zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion.

Die freie Osman-Osmiumsäure lässt sich in wässeriger Lösung erhalten. Zur Darstellung einer solchen fällt man entweder aus einer Auflösung des Barytsalzes den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, oder behandelt man das noch feuchte Silbersalz mit verdünnter Salzsäure. Es resultirt auf diese Weise, nach dem Filtriren, eine hellgelbe Lösung, welche sich in hinreichend verdünntem Zustande mehrere Tage lang ohne Zersetzung aufbewahren lässt; ist sie aber concentrirt, so fängt sie bald an sich zu bräunen und zersetzt sich unter Gasentwickelung und Ausscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerden von Osmiumsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch, wenn man die verdünnte Säure unter einer Glocke über Schwefelsäure der Verdunstung überlässt. Die Säure treibt nicht nur die Kohlensäure aus den Kohlensäure-Salzen, sondern zersetzt auch Chlorkalium. Metallisches Zink löst sich darin unter schwacher Gasentwickelung, allein es folgt dabei zugleich eine theilweise Zersetzung der Säure. Säuren zersetzen die Osman-Osmiumsäure in der Kälte nicht, in der Wärme aber erfolgt sehr bald Zersetzung.

Osman-osmiumsaures Kali: $KaO, OsO_4{}^\frown OsN$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man feste Osmiumsäure in einer mit Ammoniak versetzten concentrirten Kalilauge unter fortwährendem Umrühren. Die eigenthümliche braungelbe Farbe des osmiumsauren Kalis zeigt sich hierbei nur vorübergehend in der nächsten Umgebung der eingetragenen Säure, die Flüssigkeit wird fast augenblicklich hellgelb, und in dem Maasse, als die Auflösung der Säure vorgeht, scheidet sich das osman-osmiumsaure Kali als gelbes, körnig krystallinisches Pulver aus. Die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Salze giebt noch unverändertes Salz beim Eindampfen, wenn man mit der gehörigen Vorsicht operirt. Man kann auch bei der Destillation osmiumsäurehaltiger Flüssigkeiten das

Destillat direct in eine ammoniakalische Kalilösung gelangen lassen, aber es dürfen dann nicht zugleich salpetrige Dämpfe übergehen, weil diese zersetzend wirken.

Das erhaltene krystallinische Salz krystallisirt man aus heissem Wasser um, nachdem es mit wenig Wasser ausgewaschen worden. Die anschiessenden Krystalle sind indess nur klein; will man grössere haben, so muss man die kalt gesättigte Lösung allmälig verdunsten lassen. Das Salz ist in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Es ist wasserfrei und enthält überhaupt keinen Wasserstoff; über 180° C. erhitzt, färbt es sich dunkler und explodirt in höherer Temperatur.

Osman-osmiumsaures Natron. Das Salz kann wie das Kalisalz dargestellt werden, lässt sich aber, wegen der Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol, nicht von dem überschüssigen Natron trennen. Man bereitet es am zweckmässigsten durch Wechselzersetzung des Silbersalzes und Chlornatriums. Man reibt das Silbersalz in einer Reibschale mit der Kochsalzlösung zusammen und setzt von letzterer so viel zu, bis die gelbe Farbe fast völlig in Weiss übergegangen. Die filtrirte Lösung lässt man über Schwefelsäure verdampfen; sie wird syrupartig und erstarrt dann zu einer Masse, welche aus zimlich grossen Prismen besteht, die Krystallwasser enthalten, das sie in höherer Temperatur entlassen.

Osman-osmiumsaures Ammon: $AmO, OsO_4 \frown OsN$. Das Salz bildet sich direct beim Zusammentreffen von Osmiumsäure und Ammoniak, kann aber nicht aus der Lösung in fester Form erhalten werden, da sehr schnell Zersetzung und Ausscheidung von Osmiumsesquioxydul-Ammoniak erfolgt (S. 919). Man muss das Salz durch Wechselzersetzung aus dem Silbersalz und Salmiak, wie das Natronsalz darstellen. Es tritt in grossen Krystallen auf, isomorph mit denen des Kalisalzes. Wasser und Alkohol löst es leicht. Aus der wässerigen Lösung fällt Platinchlorid Platinsalmiak. Beim Erhitzen bis 125° C. zersetzt es sich unter Verpuffung.

Osman-osmiumsaurer Baryt: $BaO, OsO_4 \frown OsN$. Das Salz wird wie das Natronsalz erhalten, krystallisirt leicht in gelben glänzenden Nadeln von mehreren Linien Länge, die ziemlich leicht löslich sind in Wasser.

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO, OsO_4 \frown OsN + 2 H_3N$. — Das Zinksalz der Osman-Osmiumsäure lässt sich nicht in festen Formen darstellen. Löst man aber Osmiumsäure in der Auflösung eines Zinksalzes in Ammoniakflüssigkeit, oder vermischt man eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniakflüssigkeit mit der Auflösung eines Zinksalzes, so fällt die Ammoniak-Verbindung als hellgelbes krystallinisches Pulver nieder. Sie ist fast unlöslich in ammoniakalischem Wasser, wird durch reines Wasser zersetzt, verpufft beim Erhitzen.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxydul scheidet sich als hellgelber, nicht krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Auflösung von osman-osmiumsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zusammenbringt. Es verpufft nicht beim Erhitzen. — Das Oxydsalz kann durch Wechselzersetzung des Silbersalzes und Quecksilberchlorids in Prismen krystallisirt erhalten werden, zersetzt sich aber sehr schnell.

Osman-osmiumsaures Silberoxyd: $AgO, OsO_4{}^\frown OsN$. — Das Salz entsteht, wenn man Osmiumsäure in der Auflösung eines Silbersalzes in Ammoniakflüssigkeit auflöst und die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure übersättigt, oder wenn man einer Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniakflüssigkeit zuerst Salpetersäure im Ueberschuss und dann Silberlösung zusetzt. Es ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, in Wasser und kalter Salpetersäure äusserst wenig löslich, in Ammoniak löslich, damit eine krystallinische Verbindung gebend. Bei Ausschluss des Lichtes lässt es sich ohne Schwärzung trocknen; bis zu 80° C. erhitzt, explodirt es äusserst heftig, eben so durch den Schlag mit einem Hammer, und wenn man über das trockne Salz Schwefelwasserstoff leitet.

Die Existenz von Osman-Osmiumsäure legt ein bedeutendes Gewicht in die Schale zu Gunsten der Ansicht, dass die Knallsäure eine mit Stickstoffmetallen gepaarte Säure sei, der Formel: $C_4NO_3{}^\frown MN$ entsprechend (siehe Bd. II. 1, S. 818. Vergleiche auch Fritzsche im Journal für praktische Chemie, Bd. 44, S. 150 ff.).

Verbindungen mit den Halogenen.

Osmiumchlorür: $OsCl$. — Erhitzt man Osmium in einer langen Glasröhre durch eine Spirituslampe, indem man Chlorgas darüber leitet, so bilden sich zwei Chlorverbindungen, welche sich, weil ihre Flüchtigkeit verschieden ist, an verschiedenen Stellen condensiren. Das Osmiumchlorür ist die weniger flüchtige, es krystallisirt in dunkelgrünen zerfliesslichen Nadeln. Die Auflösung desselben ist ausgezeichnet schön grün. Durch Verdünnen mit Wasser wird dieselbe aber sogleich entfärbt und zersetzt, es scheidet sich Osmium ab und die Flüssigkeit enthält Salzsäure und Osmiumsäure. Die Auflösung des Chlorürs in einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium u. s. w., welche ein Doppelchlorür enthält, wird nicht durch Verdünnung zersetzt. Diese Doppelchlorüre entstehen auch, wenn man die mit den höheren Chloriden des Osmiums gebildeten Doppelchloride in Weingeist auflöst und diesen abdestillirt. Sie sind nur schwierig krystallisirt zu erhalten (Berzelius).

Osmiumsesquichlorür: Os_2Cl_3. — Löst man das ammoniakalische Sesquioxydul (siehe dies) in Salzsäure auf, so enthält die braune Auflösung Ammonium-Osmiumsesquichlorür. Sie giebt durch Verdampfen eine schwarze Salzmasse. Wenn das Osmiumoxyd, welches aus

den Lösungen der Osmiumsäure-Salze durch Säuren gefällt wird, Osmiumsesquioxydul ist, so muss die Lösung desselben in Salzsäure das reine Sesquichlorür enthalten. Diese Lösung ist dunkelbraungrün und giebt beim Eindampfen grünes lösliches Chlorid. Mit Salmiak liefert sie einen geringen braunen Niederschlag, wahrscheinlich von Ammonium-Osmiumsesquichlorür (Clauss, Journal für praktische Chemie, Bd. 34, S. 422).

Osmiumchlorid: $OsCl_2$, ist muthmaasslich das flüchtigere von den beiden Chloriden, welche durch Erhitzen von Osmium in Chlorgas erhalten werden (siehe Chlorür). Es condensirt sich zu einem dunkelrothen Pulver, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dendritische Krystalle bildet. Mit wenig Wasser giebt es eine gelbe Auflösung, die aber, wie die des Chlorürs, durch eine grössere Menge von Wasser zersetzt wird (Berzelius).

Kalium-Osmiumchlorid: $KaCl, OsCl_2$, wird wie das correspondirende Iridiumsalz dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Theilen Chlorkalium und Osmium über der Spirituslampe in einem Strome Chlorgas. In Pulverform ist das Salz mennigroth, es bildet aber auch braune Octaëder, ist daher isomorph mit der analogen Iridium- und Platin-Verbindung. Im Wasser ist es auflöslich; in salzhaltigem Wasser und in Weingeist nicht. Alkohol schlägt es aus einer gesättigten wässerigen Auflösung, indess nicht vollständig, als zinnoberrothes Pulver nieder. Wässerige schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, was ein Mittel abgiebt, das Osmium von dem Iridium zu scheiden (S. 887). Es erträgt gelinde Rothglühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, in höherer Temperatur wird Osmium reducirt. Destillirt man Salpetersäure über dasselbe, so geht Osmiumsäure über (Berzelius).

Die Lösung des Salzes, welche hell citrongelb ist, ins Grünliche spielend, verhält sich, nach H. Rose und Clauss, gegen Reagentien auf folgende Weise.

Kalilauge bewirkt anfangs keine Veränderung, oder scheidet, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, unverändertes Salz aus, da dies in kalihaltiger Flüssigkeit weniger löslich ist als in Wasser. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung, die Flüssigkeit wird blau und plötzlich fällt schwarzes Osmiumoxydhydrat nieder. Giebt man zu der, mit Kalilauge versetzten Lösung, einige Tropfen Alkohol, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reduction.

Ammoniakflüssigkeit lässt die Lösung anfangs unverändert, beim Erhitzen scheidet sich schwarzes Osmiumoxyd aus, eben so bei längerem Stehen. Giebt man viel Ammoniakflüssigkeit auf einmal zu der Lösung, so erscheint nach einiger Zeit eine weisse Trübung und beim Erhitzen scheidet sich dann ein weissgelber Niederschlag ab, wahrscheinlich das Chlorür des Radicals einer Osmiumbase (Clauss).

Kohlensaures Kali, Borax und phosphorsaures Natron wirken ähnlich wie Aetzkali.

Salpetersaures Silberoxyd bringt, nach Clauss, einen dunkel olivengrünen Niederschlag hervor. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wird Chlorsilber gelöst, während ein ziegelrother krystallinischer Niederschlag herausfällt. — Nach H. Rose entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch Ammoniakflüssigkeit röthlich braun wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt, nach Clauss, einen hellbraun röthlichen Niederschlag, nach H. Rose einen gelblich weissen Niederschlag.

Jodkalium färbt, nach Clauss, die Lösung schnell dunkler, später purpurroth; nach H. Rose wird die Lösung anfangs nicht verändert, dann entsteht schwarzer Niederschlag und bläuliche Färbung der Flüssigkeit.

Essigsaures Bleioxyd giebt keine Reaction, wodurch sich das Osmium von allen anderen Platinmetallen, mit Ausnahme des Platins unterscheidet.

Blutlaugensalz färbt die Lösung beim Erhitzen erst chromgrün dann dunkelblau.

Quecksilbercyanid färbt die Lösung beim Erhitzen grün und endlich entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Gerbestoff reagirt anfangs nicht, beim Erhitzen färbt sich die Lösung dunkelblau (sehr charakteristisch, Clauss).

Ameisensaures Natron reducirt das Metall beim Erhitzen.

Schwefelsaures Eisenoxydul entfärbt die Lösung; bei starkem Erhitzen erfolgt Reduction, jedoch schwierig (Clauss).

Schwefelwasserstoff verändert anfangs die Lösung nicht, später tritt Bräunung und Abscheidung von Schwefelmetall ein. Beim Erhitzen fällt sogleich viel schwarzes Schwefelosmium nieder. Aehnlich verhält sich Schwefelammonium.

Osmiumsesquichlorid: $OsCl_3$ ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt. Wird Osmiumsäure mit Ammoniak gesättigt, die Flüssigkeit nach einiger Zeit, ohne sie erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt zu haben, mit überschüssiger Salzsäure vermischt und Quecksilber hinzugefügt, so verliert sie nach einigen Tagen den Geruch nach Osmiumsäure und giebt dann, durch Verdampfen, ein braunes Ammonium-Osmiumsesquichlorid in dendritischen Krystallen, welche in Wasser und Weingeist auflöslich sind. Die Auflösungen, besonders die geistige Auflösung, sind purpurfarben. Das correspondirende Sesquioxyd hat nicht aus dieser Verbindung abgeschieden werden können, denn giebt man ein Alkali zu derselben, so wird das Sesquioxyd durch das freiwerdende Ammoniak sogleich zu Oxyd desoxydirt (Berzelius). Diese Angaben sind vor der Entdeckung der Osman-Osmiumsäure gemacht (S. 925).

Kalium-Osmiumcyanür: $2\,KaCy, OsCy + 3\,HO$. — Von Clauss wie das entsprechende Rutheniumsalz dargestellt, dem es völlig

gleicht. — Auch ein Wasserstoff-Osmiumcyanür ist von Clauss erhalten worden.

Verbindungen mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelosmium. Osmium verbrennt im Schwefeldampfe zu Schwefelosmium. Aus den Auflösungen der Chlorverbindungen des Osmiums fällt Schwefelwasserstoff proportionale Schwefelverbindungen von dunkel gelbbrauner Farbe, welche in Wasser etwas auflöslich sind. Die Lösung der Osmiumsäure wird durch Schwefelwasserstoff nur schwarzbraun gefärbt, und das Sulfid: OsS_4 fällt erst auf Zusatz einer Säure nieder. Man kann das Schwefelwasserstoffgas benutzen, um aus osmiumsäurehaltigen Flüssigkeiten das Osmium abzuscheiden (Clauss, Journal für praktische Chemie, Bd. 34, S. 425). Von verdünnter Salpetersäure werden die Sulfurete und das Sulfid zu Schwefelsäure-Salzen aufgelöst.

Phosphorosmium. Mit Phosphor vereinigt sich das Osmium unter Feuererscheinung. Die stark geglühte Verbindung ist weiss, metallglänzend, die nicht stark geglühte schwarz. Beim Erhitzen an der Luft entsteht daraus phosphorsaures Osmiumoxydul; Salpetersäure oxydirt in der Wärme zu Phosphorsäure und Osmiumsäure (Berzelius).

Legirungen des Osmiums. — Die interessanteste Legirung des Osmiums sind die Körner des Osmium-Iridiums, welche in dem Platinerze vorkommen. Die gewöhnlichsten dieser Körner bestehen aus gleichen Aequivalenten beider Metalle, die selteneren enthalten auf 1 Aeq. Iridium 3 und 4 Aeq. Osmium. Ausserdem findet sich darin das Ruthenium. Da das specifische Gewicht mit dem grösseren Gehalte an Osmium steigt, so lässt sich auf ein grosses specifisches Gewicht des Osmiums schliessen.

Rückblick auf die Platinmetalle.

Jedem der Hauptmetalle der Platingruppe, dem Platin, dem Iridium und dem Osmium, welche fast gleiches Aequivalent, specifisches Gwicht und Aequivalentvolum haben, und welche zugleich unter sich isomorph sind, steht, nach Clauss, ein Metall von nahe zu halb so grossem Aequivalent zur Seite, das hinsichtlich der Verbindungsverhältnisse und Isomorphie mit ihm enger verbunden ist, nämlich dem Platin das Palladium, dem Iridium das Rhodium, dem Osmium das Ruthenium. Am Entscheidensten ergiebt sich diese paarweise Gruppirung der Platinmetalle aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Doppelcyanüre, aber auch andere Verbindungen widersprechen derselben nicht.

Platin und Palladium haben zwei gleich zusammengesetzte Oxyde und Chloride und sonst keine andere; die Amminbasen beider haben gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften.

Iridium und Rhodium sind besonders durch ihre Sesquichlorür-Verbindungen charakterisirt und geben gleich zusammengesetzte Amminbasen. Allerdings fehlen dem Rhodium mehre Oxydationsstufen des Iridiums, allein die, welche beide Metalle gemeinschaftlich haben, sind einander sehr ähnlich.

Weniger augenfällig lässt sich die Aehnlichkeit zwischen Osmium und Ruthenium nachweisen, aber in den Cyanverbindungen ist sie so auffallend, dass man diese für identisch halten könnte.

Dass alle Platinmetalle durch ein gemeinschaftliches Band von Isomorphie verknüpft werden, ergiebt sich besonders aus den Doppelchloriden, für welche $KaCl, PtCl_2$ der Typus ist. Sie sind alle regelmässige Octaëder, selbst $KaCl, RuCl_2$ hat diese Form. Bei dem Rhodium fehlen diese Salze, weil $RhCl_2$ bislang noch nicht dargestellt ist.

Die Trabanten der Hauptmetalle zeigen unter sich einige Aehnlichkeitsverhältnisse, so Rhodium und Palladium, welche beide in saurem schwefelsauren Kali löslich sind und Ruthenium ist dem Rhodium in vielen Stücken so ähnlich, dass es anfangs neben das Rhodium gestellt wurde (Clauss, Beiträge).

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Hauptverbindungen der Platinmetalle.

Vergleichende Tabelle der Hauptverbindungen der Platinmetalle von Clauss.

	Platin	und Palladium.	Iridium	und Rhodium.	Osmium	und Ruthenium.
Aequivalent	1232,	665,5	1232	652	1242,6	651
Specif. Gew.	21,3	11,8	21,8	11,0	21 — 22	11
Aeq. Vol.	57	57	57	57	57	57
Oxyde.	PtO	PdO	IrO	unbekannt	OsO	RuO
	—	—	Ir_2O_3	Rh_2O_3	Os_2O_3	Ru_2O_3
	PtO_2	PdO_2	IrO_2	RhO_2	OsO_2	RuO_2
	—	—	IrO_3	unbekannt	OsO_3	RuO_3
	—	—	—	—	OsO_4	unbekannt
Chloride	$PtCl$	$PdCl$	unbekannt	unbekannt	$OsCl$	$RuCl$
	—	—	Ir_2Cl_3	Rh_2Cl_3	Os_2Cl_3	Ru_2Cl_3
	$PtCl_2$	$PdCl_2$	$IrCl_2$	unbekannt	$OsCl_2$	$RuCl_2$
und Doppelchloride.	$RCl, PtCl$	$RCl, PdCl$	unbekannt	unbekannt	unbekannt	unbekannt
	—	—	$3RCl, Ir_2Cl_3$	$3RCl, Rh_2Cl_3$	unbekannt	unbekannt
	—	—	$2RCl, Ir_2Cl_3$	$2RCl, Rh_2Cl_3$	unbekannt	$2RCl, Ru_2Cl_3$
	$RCl, PtCl_2$	$RCl, PdCl_2$	$RCl, IrCl_2$	unbekannt	$RCl, OsCl_2$	$RCl, RuCl_2$
Amminbasen.	$H_3N^\frown PtO$	$H_3N^\frown PdO$	$H_3N^\frown IrO$	—	—	—
	$2H_3N^\frown PtO$	$2H_3N^\frown PdO$	$2H_3N^\frown IrO$	—	—	—
	$H_3N^\frown PtO_2$	unbekannt	—	—	—	—
	$2H_3N^\frown PtO_2$	unbekannt	$2H_3N^\frown IrO_2$	—	—	—
			$5H_3N^\frown Ir_2O_3$	$5H_3N^\frown Rh_2O_3$	—	—
Doppelcyanüre.	$RCy, PtCy + 3HO$	$RCy, PdCy + 3HO$	$3RCy, Ir_2Cy_3$	$3RCy, Rh_2Cy_3$	$2RCy, OsCy + 3HO$	$2RCy, RuCy + 3HO$

Nachträge

zur

dritten Abtheilung des zweiten Bandes.

Chrom.

Chromsaures Natron. Zu Seite 127. Aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali krystallisirt bei Winterkälte (0°) chromsaures Natron mit 10 Aeq. Wasser aus (Johnson, Journal für praktische Chemie, Bd. 62, S. 261).

Chromsaures Ammon. Zu Seite 128. Rammelsberg erhielt aus einer zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirten Lösung von reiner Chromsäure, beim Verdampfen unter dem Exsiccator, ein braungelbes efflorescirendes Salz, das sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzte. Es entsprach annähernd der Formel: $AmO, 6\,CrO_3 + 10$ aq. (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 516).

Chromsaures Ammon-Kali. Eine warm gesättigte Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit Ammoniak neutralisirt, giebt bei Frostkälte oder beim langsamen Verdunsten das Doppelsalz: $KaO, CrO_3 + AmO, CrO_3$ in gelben Krystallen, die an der Luft rothgelb werden, indem Ammoniak entweicht (Johnson, Journal für praktische Chemie, Bd. 62, S. 261).

Chromsaurer Baryt. Zu Seite 128. Durch Lösungen von kohlensauren Alkalien wird der chromsaure Baryt schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt, wenn man die Lösungen einigemal erneuert. Dagegen verwandelt sich kohlensaurer Baryt vollständig in chromsauren Baryt, wenn man ihn mit einer hinreichenden Menge von chromsaurem Alkali behandelt (H. Rose, Pharm. Centralbl. 1855, S. 583).

Zink.

Zinkoxyd. Zu Seite 147. Aus einer gesättigten Lösung von Zinkoxydhydrat in Natronlauge scheiden sich bei wochenlangem Stehen

in einem verschlossenen Gefässe, reguläre Octaëder eines krystallisirten Hydrats aus, der Formel: $ZnO, 2HO$ entsprechend (Boedecker, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 358).

Chlorzink. Zu Seite 151. Kalium-Zinkchlorür, aus der gemischten Lösung der beiden Chlorüre 2gliedrig anschiessend, ist, nach Rammelsberg: $KaCl, ZnCl$. Eben so ist das Ammonium-Zinkchlorür zusammengesetzt (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 508).

Cadmium.

v. Hauer hat verschiedene Cadmiumverbindungen untersucht (Journ. für prakt. Chem. Bd. 64, S. 477).

Chlorcadmium. Zu Seite 176. Auf dem Wege, welchen Schüler zur Darstellung des Chlorcadmium-Ammoniaks: $3H_3N, CdCl$ angiebt, konnte v. Hauer nur die Verbindung: $H_3N, CdCl$ erhalten, wahrscheinlich weil jene schon beim Trocknen 2 Aeq. Ammoniak verliert.

Es existiren zwei Verbindungen des Chlorcadmiums mit Chlorammonium, nämlich: $2AmCl, CdCl$ und $AmCl, 2CdCl + HO$, und zwei analoge Verbindungen mit Chlorkalium. Die von Croft aufgeführten Salze konnten nicht erhalten werden.

Das Chlorcadmium-Ammonium: $2AmCl, CdCl$, entsteht auch beim Kochen von Salmiaklösung mit Cadmiumoxyd oder kohlensaurem Cadmiumoxyd, es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch aus.

Aus gemischten Lösungen von je 1 Aeq. Chlorkalium und Chlorcadmium krystallisirt beim Verdampfen das Chlorcadmium-Kalium: $KaCl, 2CdCl + HO$ in seidenglänzenden Nadeln aus. Die Mutterlauge von diesem Salze giebt, bei weiterem freiwilligen Verdampfen, grosse wasserhelle Krystalle von $2KaCl, CdCl$. Unmittelbar werden dieselben erhalten aus einer Lösung von 3 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Chlorcadmium. Die Krystallform ist ein Granatoëder.

Das Chlorcadmium-Natrium fand v. Hauer wie Croft zusammengesetzt.

Aus gemischten Lösungen gleicher Aequivalente Chlorcadmium und Chlorbarium schiesst Chlorcadmium-Barium: $BaCl, CdCl + 4HO$ in grossen 2- und 1gliedrigen Krystallen an, welche bei 100 C. 2 Aeq. Wasser verlieren.

Bromcadmium. Das Bromcadmium giebt mit Bromkalium zwei Salze ganz analog den Chlorverbindungen.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd. v. Hauer konnte durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd

nicht das von Stromeyer beschriebene Salz mit 4 Aeq. Wasser erhalten. Die wohl ausgebildeten grossen Krystalle, in der Form völlig mit dem Stromeyer'schen Salze übereinstimmend, zeigten sich nach der Formel: $3\,(CdO, SO_3) + 8\,HO$ zusammengesetzt. Sie waren völlig luftbeständig, verloren bei 100° C. 3 Aeq. Wasser, indem sie undurchsichtig wurden, entliessen beim schwachen Glühen den Rest des Wassers, bei stärkerem Glühen die Hälfte der Schwefelsäure, und in höherer Temperatur noch mehr Schwefelsäure. — Rammelsberg fand die 2- und 1gliedrigen Krystalle der Formel: $CdO, SO_3 + 3\,HO$, entsprechend (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 507).

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd, die überschüssige Säure enthält, bei Siedhitze concentrirt, so resultiren warzenförmige Krystalle von: $CdO, SO_3 + HO$ (Kühn, v. Hauer). Dies Salz fällt auch als Krystallpulver nieder, beim Zugeben von concentrirter Schwefelsäure zu einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd. Es entlässt bei 100° C. das Wasser vollständig.

Kühn hat auch ein Salz von der Formel: $2\,(CdO, SO_3) + HO$ dargestellt.

Die Zusammensetzung des von Mitscherlich zuerst dargestellten schwefelsauren Cadmiumoxyd-Ammons: $AmO, SO_3 + CdO, SO_3 + 6\,HO$ und schwefelsauren Cadmiumoxyd-Kalis: $KaO, SO_3 + CdO, SO_3 + 6\,HO$, ist durch v. Hauer bestätigt worden. — Das Ammon-Salz ist luftbeständig, hat Fettglanz und fühlt sich fettig an. Man muss es sehr sorgfältig trocknen, um den richtigen Wassergehalt zu finden, da die Krystalle Wasser mechanisch einschliessen. Ueber Schwefelsäure lässt es sich nicht trocknen, weil es dabei verwittert, bei 100° C. verliert es 6 Aeq. Wasser. — Das Kalisalz ist schwierig zu erhalten. Am besten bereitet man es durch Sättigen einer Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali mit kohlensaurem Cadmiumoxyd, Hinzufügen von etwas Schwefelsäure und freiwilliges Verdampfen. Die Krystalle zersetzen sich sehr leicht, selbst in der Mutterlauge, an der Luft werden sie bald trübe und verwittern.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Natron krystallisirt aus der Lösung gleicher Aequivalente der beiden constituirenden Salze in kleinen warzenförmigen Krystallen, welche nach der Formel: $NaO, SO_3 + CdO, SO_3 + 2\,HO$ gebildet sind.

Kupfer.

Legirungen des Kupfers. Zu Seite 264. Angaben über die Zusammensetzung bronzeähnlicher Metallmischungen für Locomotiven-Theile hat Lafond gemacht (Pharm. Centralblatt 1855, S. 456).

Ludwig fand das Metall eines ausgezeichneten Hohlspiegels bestehend aus 69 Kupfer und 28,7 Zinn (Verlust 2,3 Proc.). Es enthielt eine kleine Menge Arsen (Pharm. Centralbl. 1855, S. 543).

Die Untersuchung eines zerbrochenen schönen Spiegels des physika-

lischen Cabinets in Braunschweig, ergab 65,15 Kupfer und 32,78 Zinn (Verlust 2 Proc.). Das Metall war also wahrscheinlich aus 2 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zinn geschmolzen. Bei Gelegenheit der Anfertigung eines neuen Spiegels habe ich einige Versuche über das beste Verhältniss zwischen Kupfer und Zinn angestellt. Die weisseste Legirung ist die von 31,5 Proc. Gehalt an Zinn. Bei erhöhtem Gehalte an Kupfer bekommt die Legirung einen Stich ins Gelbliche, so die Legirung mit 29,5 Proc. Zinn; bei erhöhtem Gehalt an Zinn stellt sich ein Stich ins Bläuliche ein, so bei der Legirung mit 33 Proc. Zinn. Je grösser der Gehalt an Kupfer, desto mehr sind die Legirungen zum bräunlich gelben Anlaufen geneigt. Die weisseste Legirung (von 31,5 Proc. Zinn) steht in dieser Beziehung der mit einem bläulichen Stich (33 Proc. Zinn) schon auffallend nach, das heisst, die letztere läuft weit weniger an. Bei noch grösserem Zinngehalt findet Anlaufen so gut wie nicht mehr Statt, aber die Legirungen werden bröcklich und ganz ungeeignet für den Zweck. Alle die angeführten Legirungen zeichnen sich übrigens durch ausserordentliche Sprödigkeit aus; ihr Bruch ist äusserst feinkörnig. Sie nehmen sämmtlich eine treffliche Politur an. Die Farbe beurtheilt man am besten, indem man völlig weisses Papier sich darin spiegeln lässt. Die Mischung zu dem chinesischen Spiegel (S. 264) gab ein rothes ganz unbrauchbares Metall.

Für das Zusammenschmelzen der Metalle von sehr verschiedenem Schmelzpunkte giebt man gewöhnlich die Regel, das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen und dann das leichter schmelzbare zuzusetzen. Es ist aber offenbar besser umgekehrt zu verfahren. Man schmelze zuerst das leichter schmelzbare Metall und setze nach und nach das schwerer schmelzbare zu. Letzteres löst sich in dem ersteren, ohngefähr wie sich Gold u. s. w. in Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Man hat so den geringsten Abbrand. Bei dem Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn hat sich dieser Weg ohne Frage als der beste gezeigt.

Verkupfern u. s. w. Zu Seite 273. Zur Darstellung der Verkupferungs-Flüssigkeit bereitet man sich, nach Hossauer, Kupfercyanür, durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Cyankalium. Das Cyanür wird ausgewaschen und langsam nur wenig getrocknet. Von diesem Kupfercyanür löst man 100 Grm. in einer Auflösung von 500 Grm. Cyankalium in 3 Liter Wasser bei gelinder Wärme auf, giesst dann noch 2 Liter Wasser hinzu, lässt die Flüssigkeit in einem emaillirten eisernen Gefässe eine Viertelstunde lang mässig kochen, decanthirt nach dem Abkühlen das Klare und filtrirt den trüben Rest. Schliesslich verdünnt man die Flüssigkeit noch mit der Hälfte bis dem Zweifachen ihres Volumens Regenwasser.

Die sorgfältig gereinigten Gegenstände (von Zink, Zinn, Blei, Eisen, Stahl) kommen sogleich in die Verkupferungs-Flüssigkeit und werden

am Zinkpol befestigt. Am Kupferpole wird ein Streifen geglühten Kupferblechs von entsprechender Breite und Länge befestigt; er erhält die Flüssigkeit auf constantem Kupfergehalte. Der Kupferniederschlag muss hinreichend stark gemacht werden, wenn man ihn nicht vergolden oder versilbern will, er bekommt sonst Flecken an der Luft.

Eine schöne matte Verkupferung resultirt, wenn die Verkupferungsflüssigkeit, für Zinn und Zink auf 20° bis 25° C., für Eisen und Stahl auf 40° bis 50° C. erhalten wird, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers.

Die Reinigung des zu verkupfernden Zinks wird dadurch bewerkstelligt, dass man dasselbe in einer Lösung von 10 bis 15 Aetzkali in 100 Wasser an dem Kupferpole einer Batterie befestigt, während als Zinkpol eine Messingplatte von angemessener Grösse dient. Bei frisch gegossenen Arbeiten von Zink, Zinn und Blei genügt es, sie nur eine halbe Stunde in die Lauge zu legen, oder sie mit scharfer Lauge zu bestreichen und nach einiger Zeit mit gesiebtem Sande zu überbürsten.

Zum Verbronzen oder Vermessingen dient folgende Flüssigkeit. Man löst Chlorzink in möglichst wenig heissem Wasser, ebenso Kupfervitriol in heissem Wasser. Von einer Lösung aus 100 Grm. Cyankalium in 1 Liter warmen Wassers giebt man nun zu der Kupferlösung so viel, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kupfercyanür wieder gelöst und die grasgrüne Lösung vollkommen klar geworden ist. In diese Lösung giesst man nach und nach von der Zinklösung, unter Umrühren, bis weissliche Trübung eintritt. Dann giesst man die Flüssigkeit in einen emaillirten Kessel, erhitzt sie, nach Zusatz von 2 Liter Wasser, zum Sieden, lässt abkühlen und filtrirt. Mit dem doppelten Wasser verdünnt, ist sie dann zu dem Gebrauche fertig.

Der gereinigte Gegenstand wird am Zinkpole befestigt, am Kupferpole ein geglühter Messingstreifen. Das Bad wird auf 30° C. erhalten. Eine leichte Ablagerung von Messing ist ungenügend, weil auf dieser Flecken entstehen; die Ablagerung muss Papierstärke haben. Man kann den Farbenton hell halten durch Anwendung von schwachen Elementen, dunkler, tombackartig durch stärkere Elemente. Auch mit der Anode von Messing kann man auf Veränderung des Farbentons hinwirken. Die bronzirten Sachen können vergoldet werden, man kann sie *vert antique* machen u. s. w. (Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1855, S. 59; Pharm. Centralblatt, 1855, S. 651).

Blei.

Schwefelsaures Bleioxyd. Zu Seite 306. Das schwefelsaure Bleioxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Lösungen der kohlensauren Alkalien vollständig zersetzt, wenn man dieselben erneuert. Es ist dadurch eine Trennung von schwefelsaurem Baryt möglich. Die Lösungen der einfach kohlensauren Alkalien nehmen bei der Zerlegung etwas Blei auf, die der zweifach kohlensauren Alkalien aber nicht (H. Rose, Pharm. Centralbl. 1855, S. 583).

Zinn.

Zinnoxydul. Zu Seite 334. Oxalsaures Zinnoxydul hinterlässt, bei Ausschluss der Luft geglüht, Zinnoxydul (Liebig), bei Zutritt der Luft erhitzt, Zinnoxyd, das als Polirmittel sehr anwendbar ist (Vogel).

Zinnsaures Natron. Zu Seite 344. Nach Rammelsberg schiesst das Salz in unbestimmbaren Krystallen an, der Formel: $NaO, SnO_2 + 3 aq.$ entsprechend (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 508). Für die technische Benutzung in den Kattundruckereien, als Präparirsalz, wird das Salz durch Schmelzen von Zinn mit Natronsalpeter und Soda dargestellt. Es enthält dann, wenn die Lösung zur Trockne verdampft wurde, kohlensaures Natron.

Nach Haeffely lässt sich das Salz vortheilhaft auf folgendem Wege darstellen. Man löst Bleioxyd (Glätte auch Mennige) in Natronlauge und erhitzt diese Lösung mit granulirtem Zinn. Es wird Blei als schwammige Masse ausgeschieden und es bildet sich zinnsaures Natron. Man kann das Zinn in einem Sacke in die Lösung hängen. Der Bleischwamm wird durch Erhitzen an der Luft wieder in Oxyd verwandelt (Journal für praktische Chemie, Bd. 65, S. 122).

Zinnsulfuret. Zu Seite 347. Wird das aus Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Sulfuret in schmelzendes wasserfreies Zinnchlorür eingetragen, so löst es sich und krystallisirt beim Erkalten in zahllosen kleinen Blättchen aus. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernt man das Zinnchlorür (Schneider, Pogg. Annalen, Bd. 95, S. 167).

Zinnchlorür. Zu Seite 351. Rammelsberg fand das Kalium-Zinnchlorür nach der Formel: $KaCl, SnCl + aq.$ zusammengesetzt. Es krystallisirt zweigliedrig, wird durch Wasser theilweis zersetzt. Ammonium-Zinnchlorür ist damit isomorph und gleich zusammengesetzt (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 510).

Zinnchlorid. Zu Seite 352. Die Krystalle, in welche sich das Zinnchlorid, durch Anziehung von Feuchtigkeit verwandelt, sind, nach Casselmann: $SnCl_2 + 3HO$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, S. 272).

Zinnchlorid und Schwefelsuperchlorür. Zu Seite 353. Casselmann hat einige Versuche damit angestellt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, S. 267). Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorür auf diese Verbindung ist von ihm die Verbindung: $2 SnCl_2 + PCl_5$ erhalten worden.

Tantal, Niob, Ilmen.

Zu Seite 811. Von Hermann ist eine sehr ausführliche Arbeit über die Tantalitmetalle erschienen (Journal für praktische Chemie, Bd. 65, S. 54. Im Auszuge, Pharm. Centralbl. 1851, S. 593). Sie bezweckt, die Eigenthümlichkeit des Ilmens festzustellen, um H. Rose's Zweifel an der Existenz des Metalls zu beseitigen, und sie beabsichtigt, die Constitution der Verbindungen der Tantalitmetalle ins Klare zu bringen. Da jedenfalls H. Rose über diese Arbeit gehört werden muss, so beschränke ich mich darauf, einiges Bemerkenswerthes hier mitzutheilen.

Der Tantalsäure giebt Hermann die Formel: Ta_2O_3, und er nennt sie tantalige Säure.

Das Niob bildet zwei Säuren: die niobige Säure: Nb_2O_3, und die Niobsäure: NbO_2, ausserdem existirt wahrscheinlich ein Oxydul: NbO. Die niobige Säure ist die frühere Pelopsäure Rose's, die Säure aus dem gelben Chlorid; die Niobsäure ist die Säure aus dem weissen Chlorid.

Die Oxydationsreihe des Ilmens ist genau die des Niobs; es giebt eine ilmenige Säure: Il_2O_3, eine Ilmensäure: IlO_2, und muthmaasslich ein Ilmenoxydul: IlO.

Da die Tantalitmetalle durch Isomorphie mit Wolfram und Molybdän verbunden sind, so setzt Hermann die Aequivalente der letzteren beiden Metalle auf die Hälfte herab, um ihre Verbindungen, rücksichtlich der Constitution, in Einklang zu bringen mit den entsprechenden Verbindungen der Tantalitmetalle.

Es ist danach:

Wolframoxydul: WO; bisher: braunes Wolframoxydul: WO_2.
Blaues Wolframoxyd: $2WO, W_2O_3$; bisher: WO_2, WO_3.
Wolframige Säure: W_2O_3; bisher: Wolframsäure: WO_3.

Molybdänsuboxydul: Mo_2O; bisher: Oxydul: MoO.
Molybdänoxydul: MoO; bisher: braunes Molybdänoxyd: MoO_2.
Molybdänigsaures Molybdänoxydul: $2MoO, Mo_2O_3$; bisher: MoO_2, MoO_3.
Blaues Molybdänoxyd: $MoO, 2Mo_2O_3$; bisher: $MoO_2, 4MoO_3$.
Molybdänige Säure: Mo_2O_3; bisher: Molybdänsäure: MoO_3.

Die Niobsäure: NbO_2 und Ilmensäure: IlO_2 entsprechen der Titansäure: TiO_2 und der Zinnsäure: SnO_2, und ihre Verbindungen sind mit denen dieser Säuren isomorph, so dass Zinn, Titan, Wolfram, Molybdän und die Tantalitsäuren eine Gruppe bilden.

Der Tantalit von Kimito enthält nur tantalige Säure. Der Columbit von Bodenmais enthält niobige Säure und Niobsäure. Der Samarskit, Itterilmenit und Fluopyrochlor von Miask enthalten ilmenige Säure und Ilmensäure. Der Aeschynit enthält nur Ilmensäure. Der Columbit von Middletown enthält niobige Säure, ilmenige Säure und Ilmensäure. Es giebt also Mineralien, aus denen man Ilmenverbindungen frei von

Niobverbindungen darstellen kann, was bemerkenswerth, da ein Verfahren zur Scheidung des Ilmens von Niob nicht aufgefunden wurde.

Das Aequivalent des Tantals ist: (O = 100) : 646; das des Niobs: 965; das des Ilmens: 871.

Einen wesentlichen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Verschiedenheit der Säuren der Metalle bietet das specifische Gewicht derselben dar. Es ist nämlich das specifische Gewicht von

Tantaliger Säure	7,02 — 8,26
Niobiger Säure	5,49 — 6,72
Niobsäure	4,66 — 5,62
Ilmeniger Säure	4,80 — 5,00
Ilmensäure	3,95 — 4,20.

Die tantalige Säure giebt vor dem Löthrohre mit den Flüssen farblose Gläser.

Die niobige Säure (Pelopsäure) löst sich in der äusseren Flamme in Phosphorsalz reichlich zu einem farblosen Glase. Bei stärkerer Sättigung wird die Perle opalisirend und nimmt dann in der inneren Flamme eine bräunliche Färbung an.

Die ilmenige Säure verhält sich ganz ähnlich wie die niobige Säure; nur löst sie sich schwieriger und die bräunliche Färbung ist oft kaum bemerkbar. Der in der Perle schwimmende Antheil der Säure wird in der inneren Flamme sogleich dunkelgrau; dadurch unterscheidet sie sich von der tantaligen Säure, welche weiss bleibt.

Niobsäure löst sich in der Phosphorsalzperle reichlich zu einem, in der äusseren Flamme farblosen Glase. In der inneren Flamme wird das Glas violett, bei Ueberschuss an Säure rein blau (H. Rose).

Ilmensäure wird in der äusseren Flamme von der Phosphorsalzperle zu einem farblosen Glase gelöst. In der inneren Flamme wird das Glas, bei Ueberschuss an Säure, intensiv braun, so dunkel, dass es undurchsichtig erscheint. Dies ist der wesentliche Unterschied zwischen Niobsäure und Ilmensäure.

Giebt man zu den Lösungen der Natronsalze der Säuren der Tantalitmetalle Galläpfelaufguss und dann Salzsäure im Ueberschuss, so entstehen Niederschläge, welche die folgende Farbe zeigen:

Tantalige Säure: gelb,
Niobige Säure: orange,
Niobsäure: ziegelroth,
Ilmenige Säure: licht rothbraun,
Ilmensäure: rothbraun, wie Eisenoxydhydrat.

Mit Blutlaugensalz, anstatt mit Galläpfelaufguss, versetzt, färben sich die Lösungen wie folgt:

Tantalige Säure:	schwefelgelb
Niobige Säure Niobsäure Ilmenige Säure Ilmensäure	dunkelbraunroth, fast so dunkel wie rother Wein.

Nach einiger Zeit setzen sich Niederschläge ab, diese sind: gelb bei tantaliger Säure, braun bei den übrigen Säuren und zwar am hellsten bei der niobigen Säure, am dunkelsten bei der Ilmensäure.

Das tantalige Chlorid (Tantalsesquichlorür): Ta_2Cl_3 sublimirt in gelben Prismen.

Niobiges und ilmeniges Chlorid: Nb_2Cl_3 und Il_2Cl_3 bilden ebenfalls gelbe Prismen.

Niobchlorid und Ilmenchlorid: $NbCl_2$ und $IlCl_2$ treten als weisse schwammige Massen auf.

Die Chloride werden so dargestellt, wie es H. Rose angegeben. Man muss nämlich bei der Bereitung der gelben Chloride des Niobs und Ilmens atmosphärische Luft und Wasserdämpfe möglichst ausschliessen. Die Wasserdämpfe zersetzen die gelben Chloride sogleich in Salzsäure und niobige und ilmenige Säure; der Sauerstoff der Luft oxydirt die gelben Chloride zu Acichloriden und scheidet dabei weisse Chloride ab. Die Darstellung des Tantalchlorids ist weniger schwierig, da es nicht durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird. Durch Sublimation in einer Glasröhre lässt sich das Chlorid von einer geringen Menge dabei befindlichen Acichlorids trennen. Auf gleiche Weise werden auch die weissen Chloride von Niob und Ilmen von gelbem Chlorid und Acichlorid gereinigt. Die gelben Chloride sublimiren zuerst; man schiebt dann in die Glasröhre eine zweite engere Glasröhre, in dieser sammeln sich die weissen Chloride, die Acichloride bleiben zurück.

Giebt man zu einer Lösung der Tantalitsäuren in Salzsäure Schwefelsäure, so entstehen pulverförmige Niederschläge, Verbindungen der Säuren mit Schwefelsäure. Auf die Löslichkeit und Unlöslichkeit dieser Niederschläge gründet Hermann ein Verfahren zur Scheidung der niobigen und ilmenigen Säure von der Niobsäure und Ilmensäure. Die Schwefelsäure-Verbindung der ersteren Säuren ist nämlich unlöslich in siedender Salzsäure, während die Schwefelsäure-Verbindung der letzteren von siedender Salzsäure gelöst wird. Da aber bei gleichzeitigem Vorkommen der Säuren auch niobige und ilmenige Säure in Lösung gehen, so ist die Scheidung unvollständig.

Die Natronsalze der Tantalitsäuren werden erhalten durch Schmelzen der Säuren mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen der geschmolzenen Masse in möglichst wenig kochendem Wasser und Abkühlen der heiss filtrirten Lösung bei Ausschluss der Luft. Sie bilden meistens blättrige Krystalle, lösen sich nicht eben leicht in Wasser und sind viel schwieriger löslich in alkalischem Wasser. Sie krystallisiren nur bei Ueber-

schuss an Natronhydrat. Die auf gleiche Weise erhaltenen Salze der verschiedenen Säuren hatten folgende Zusammensetzung:

		Säure gefunden
Tantaligsaures Natron:	NaO, Ta_2O_3	80,2 Proc.
Niobigsaures Natron:	$3 NaO, 2 Nb_2O_3$	79,2 „
Ilmenigsaures Natron:	$3 NaO, 2 Il_2O_3$	77,5 „
Niobsaures Natron:	$2 NaO, 3 NbO_2$	81,7 „
Ilmensaures Natron:	$3 NaO, 4 IlO_2$	79,1 „

In den Gemengen aus niobiger Säure und ilmeniger Säure, welche aus Mineralien erhalten wurden, bestimmte Hermann die relative Menge beider Säuren durch Umwandlung in Natronsalz und Ermittelung des Natrongehaltes.

Wolfram.

Wolframsaures Natron. Zu Seite 413. Rammelsberg giebt an, aus der Lösung des neutralen Salzes durch Salzsäure das saure Salz: $NaO, 2 WO_3 + 2$ aq. als krystallinisches Pulver erhalten zu haben (Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 514).

Antimon.

Antimonlegirungen. Zu Seite 611. Cooke jr. hat nachgewiesen, dass zwei krystallisirte bestimmte Verbindungen von Antimon und Zink existiren, nämlich Zn_3Sb (43 Zink, 57 Antimon) und Zn_2Sb (33,5 Zink, 66,5 Antimon). Er nennt dieselben Stibiotrizincyl ($SbZn_3$) und Stibiobizincyl ($SbZn_2$). Wir können Drittel- und Halb-Antimonzink sagen.

Zur Darstellung von Zn_3Sb schmilzt man 57 Antimon und 43 Zink zusammen, lässt die Legirung, nach sorgfältigem Umrühren, langsam in dem Tiegel erkalten, bis sich eine Kruste darauf gebildet hat, stösst diese dann durch und giesst den flüssigen Antheil der Legirung ab. Nach dem Erkalten öffnet man die Höhlung; man findet sie ausgekleidet mit den prächtigsten Krystallen, die um so weniger durch Oxydation angelaufen sind, je kleiner die Oeffnung war, durch welche man das Flüssige ausgoss.

Auf gleiche Weise wird Zn_2Sb durch Zusammenschmelzen von 68,5 Antimon und 31,5 Zink erhalten.

Die Krystallform der beiden Legirungen ist eine verschiedene. Zn_3Sb krystallisirt in rhombischen Prismen des trimetrischen Systems mit abgestumpften Seitenkanten. Die Krystalle laufen fast immer in eine feine Spitze aus. Zn_2Sb krystallisirt in, dem rhombischen Systeme angehörenden Octaedërn mit gerader Endfläche.

Die geschmolzene Legirung von 43 Proc. Gehalt an Zink giebt die vollkommensten und verhältnissmässig grössten Krystalle von Zn_3Sb.

Erhöht man die Menge des Zinks auf 48,7 Proc. in der schmelzen-

den Legirung, so giebt diese ebenfalls noch Krystalle von Zn_3Sb. Wird aber die Menge des Zinks noch vergrössert, so resultiren zwar noch Krystalle von derselben Form, aber der Gehalt an Zink ist darin grösser. Eine Legirung von 60 Proc. Zinkgehalt giebt z. B. Krystalle, welche 55 Proc. Zink enthalten. Die Krystalle werden mit Vergrösserung der Menge des Zinks immer undeutlicher, aber selbst eine Legirung von 86 Proc. Zinkgehalt erstarrt noch strahlig krystallinisch.

Man sollte nun meinen, dass, wenn man umgekehrt den Gehalt der schmelzenden Legirung an Zink, unter 43 Proc. verminderte, also den Gehalt an Antimon erhöhte, antimonreichere prismatische Krystalle anschiessen würden, dies ist aber durchaus nicht der Fall. Vermindert man den Gehalt an Zink auch nur auf 41,8 Proc., so entsteht schon keine Spur von prismatischen Krystallen, sondern an ihrer Stelle bildet sich eine verwirrte Masse von dünnen Schuppen, welche unvollständige Krystalle von Zn_2Sb sind.

Um ausgebildete Krystalle von Zn_2Sb zu bekommen, welche 33,5 Proc. Zink enthalten, muss man eine Legirung krystallisiren lassen, welche höchstens 31,3 Proc. Zink enthält. Erhöht man die Menge des Zinks auf 33 Proc. in der schmelzenden Legirung, so beginnen die regelmässigen Krystalle zu verschwinden und es treten dann metallische Schuppen auf, unvollständige Krystalle von Zn_2Sb. Diese zinkreicheren Schuppen erscheinen bis zu einem Gehalte von 41,8 Proc. Zink in der Legirung, aber sie werden seltener und undeutlicher, so dass sich mehr und mehr die Neigung zur Bildung von Zn_3Sb erkennen lässt, bis die Krystalle dieser Legirung, bei 42,8 Gehalt an Zink, ausgebildet entstehen.

Gehen wir zu der schmelzenden Legirung von 31,5 Proc. Zinkgehalt zurück und geben wir, im Gegensatz, Antimon im Ueberschusse hinzu so zeigen die entstehenden Krystalle die Zusammensetzung von Zn_2Sb, bis der Zinkgehalt auf 27 Proc. herabgekommen ist. Bei fernerer Erhöhung des Betrags an Antimon nähert sich die Zusammensetzung der Krystalle der Zusammensetzung der schmelzenden Legirung, und wenn letztere 20,2 Proc. Zink enthält, entstehen sehr unvollkommene Krystalle, welche ebenfalls 20,2 Proc. Zink enthalten. In der Legirung unter 20 Proc. Zinkgehalt treten nicht mehr Krystalle auf.

Cooke hat nun die Beziehung, in welcher die Zusammensetzung der Krystalle der Legirung zu der Zusammensetzung der schmelzenden Legirung steht, graphisch dargestellt, und der Umstand, dass Krystalle von gleicher Form und doch verschiedenem Gehalt an Antimon und Zink erhalten werden können (z. B. 43 bis 55 Proc. Zinkgehalt) giebt ihm Veranlassung zu theoretischen Betrachtungen, welche ihn dahin führen, anzunehmen, dass möglicherweise das Zink mit verschiedenem Aequivalente in die Krystalle eingeht. Ich muss in Bezug hierauf auf die Original-Abhandlung verweisen *).

*) *On two new crystalline compounds of Zinc and Antimony etc. by* Josiah S. Cooke *jr. Cambridge, Metcalf and Company* 1855, von dem Verfasser mir gütigst zugesandt.

Cooke hatte schon früher gefunden, das reines Zink das Wasser beim Siedepunkte zu zersetzen vermag. Durch das Legiren mit Antimon wird diese Eigenschaft erhöht und die Legirung von 57 Procent Gehalt an Antimon, also die krystallisirte Legirung Zn_3Sb, besitzt dieselbe in sehr hohem Grade. 200 Grm. der Legirung entwickeln in 10 Minuten 130 CC. Wasserstoffgas, während die Legirungen unter 55 Proc. und über 60 Proc. Antimongehalt nur wenige CC. des Gases entwickeln. Die Entwickelung hört allmälig auf, in Folge der Bildung von Zinkoxyd; entfernt man dies durch Säure, so wird die Legirung wieder befähigt das Wasser zu zerlegen, aber endlich wird die Menge des Antimons an der Oberfläche zu gross. Noch bedeutend erhöht wird die wasserzersetzende Wirkung der Legirung Zn_3Sb durch vorgängige Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure und besonders durch Behandlung mit einigen Tropfen Platinchloridlösung. 200 Grm. der mit der letzteren Lösung behandelten Legirung entwickelten in 10 Minuten 244 CC. Wasserstoffgas aus siedend heissem Wasser. Auch bei gewöhnlicher Temperatur veranlasst die Legirung eine langsame Entwickelung von Wasserstoffgas aus Wasser. Cooke empfiehlt die Legirung zur Darstellung kleiner Mengen sehr reinen Wasserstoffgases (Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 90).

Wismuth.

Wismuthchlorür. Zu S. 625. Schneider hat die Existenz eines Wismuthchlorürs: $BiCl_2$ nachgewiesen (Pogg. Annalen, Bd. 96, S. 130). Wismuthchlorid verflüchtigt sich in einem Strome Wasserstoffgas unzersetzt, wird aber Ammonium-Wismuthchlorid im Wasserstoffstrome bis auf etwa 300° C. erhitzt, so färbt sich dasselbe, während Salzsäure entweicht und Salmiak sublimirt, intensiv purpurroth, sintert dann allmälig zusammen und schmilzt endlich zu einer Flüssigkeit von Oelconsistenz, die in stärkeren Schichten undurchsichtig schwarz erscheint, beim Erkalten zu einer kastanienbraunen Masse erstarrt. Diese Masse zieht begierig Feuchtigkeit an, indem sie weisslich beschlägt, sie wird nämlich durch Wasser unter Abscheidung von weissem basischen Wismuthchlorid zersetzt. Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt sie in Wismuthchlorid, welches sich löst, und in Wismuthmetall, welches als schwarzes, glanzloses Pulver sich ausscheidet. Mit Kalilauge übergossen schwillt sie an, wird schwarzgrau und giebt Ammoniak aus.

Dies Verhalten, so wie die Art und Weise der Entstehung zeigen an, dass die Masse Wismuthchlorür enthält. Die Analyse hat ergeben, dass sich auch Wismuthchlorid und Salmiak darin finden. Es gelingt zwar durch vorsichtiges und anhaltendes Erhitzen, die Menge des Wismuthchlorids mehr und mehr zu vermindern, aber der Salmiak lässt sich nicht fortschaffen, wahrscheinlich weil ein Ammonium-Wismuthchlorür

entsteht. Man kann daher auf dem angegebenen Wege nicht zu reinem Wismuthchlorür kommen.

Schneider fand aber, dass pulverförmiges Wismuth, wenn es bei Ausschluss der Luft mit Quecksilberchlorür erhitzt wird, sich in Wismuthchlorür verwandelt, unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber:

$$2\,Hg_2Cl \text{ und } Bi \text{ geben } BiCl_2 \text{ und } 4\,Hg.$$

Man muss das Wismuth in ein höchst feines Pulver verwandeln, es auf das Innigste mit dem Quecksilberchlorür mengen, und das Gemenge in einer zugeschmolzenen Röhre in einem Metallbade mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 230° bis 250° C. erhalten. Es ist zweckmässig, einen kleinen Ueberschuss an Wismuth, etwa auf 2 Thle. Quecksilberchlorür 1 Thl. Wismuth, zu nehmen. Das Gemenge schmilzt zu einer dunkelschwarzbraunen Masse, in welcher sich das ausgeschiedene Quecksilber, zugleich mit dem überschüssigen Wismuth, allmälig zu Boden senkt. Durch leise Schläge gegen die Glasröhre lässt sich die Ausscheidung des Quecksilbers befördern.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhre findet man über dem Quecksilber das schwarze erstarrte Wismuthchlorür, indess keineswegs schon völlig rein, sondern kleine Quecksilberkügelchen eingemengt enthaltend. Man zerschlägt das Chlorür möglichst schnell, so dass es nicht Feuchtigkeit anziehen kann, schmilzt es wieder in eine Glasröhre ein und erhitzt es von Neuem wie früher. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation resultirt endlich ein Präparat, welches nur einen sehr kleinen Rückhalt an Quecksilber und Wismuth zeigt.

Das Wismuthchlorür ist eine schwarze geflossene Masse von erdigem Bruche. Es zieht sehr begierig Feuchtigkeit an und wird durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren wie oben angegeben zersetzt. Durch Kalilauge wird Wismuthoxydul abgeschieden, das sich aber unter Sauerstoffaufnahme schnell in gelbes Oxyd verwandelt. Bei stärkerem Erhitzen (ohngefähr bei 300° C.) zerfällt es in Chlorid, welches sich verflüchtigt, und in metallisches Wismuth. Geringe Mengen desselben färben Wismuthchlorid oder dessen Doppelchloride violett bis schwarz.

Selenwismuth. Zu Seite 625. Selenwismuth von der Formel: $BiSe_3$ lässt sich erhalten durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Selen in dem betreffenden Verhältnisse und nochmaliges Schmelzen des Products mit etwas Selen. Es ist metallglänzend, hat die Härte des Bleiglanzes, das specifiche Gewicht 6,82, ist leicht zu pulvern. Es entlässt leicht das Selen. Salzsäure wirkt nur wenig darauf, Salpetersäure oxydirt es.

Trägt man in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid gepulvertes Selenwismuth, so scheiden sich in der erstarrenden Masse kleine Krystalle eines Chloroselenids aus, der Formel $BiCl_3, 2\,BiSe_3$ entsprechend. Sie werden durch verdünnte Salzsäure von überschüssigem Chlorwismuth befreit (Schneider, Pogg. Annalen, Bd. 94, S. 628).

Quecksilber.

Quecksilberchlorosulfuret. Zu Seite 670. Die Verbindung kann, nach Schneider, auch auf trocknem Wege erhalten werden, durch Zusammenschmelzen von 8 bis 10 Thln. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. Zinnober und Ausziehen der perlgrauen Masse mit siedendem Wasser, zur Entfernung des überschüssigen Chlorids (Pogg. Annalen, Bd. 95, S. 167).

Platin.

Platincyanür. Zu Seite 830 u. f. Schafarik hat eine ausführliche Untersuchung über die Verbindungen des Platincyanürs mit anderen Cyanmetallen angestellt, um die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob die Quadrat'schen Salze existiren oder nicht. Er ist zu einem verneinenden Resultate gekommen, wenigstens gelang es ihm nicht, ein Salz von der Zusammensetzung zu erhalten, wie sie von den Formeln Quadrat's gefordert wird. (Ueber die Cyanverbindungen des Platins von Schafarik; Abdruck aus den Berichten der Wiener Akademie.)

In Bezug auf die Darstellung des Kalium-Platincyanürs aus Platinchlorür, welche er für die bequemste hält, hebt Schafarik hervor, dass das Platinchlorür frei sein müsse von Chlorid (es kann eher metallisches Platin beigemengt enthalten), dass jede Spur fremder Metalle ausgeschlossen sein müsse, und dass ein bedeutender Ueberschuss von Cyankalium zur Erzielung guter Krystalle unerlässlich sei. Man bereitet sich eine kalte Lösung von Cyankalium (Liebig'sches), giesst davon in ein Becherglas, und giebt, unter stetem Schwenken, messerspitzenweise von dem Platinchlorür hinzu. Dasselbe löst sich rasch und vollkommen, die Flüssigkeit wird sehr heiss; zu rasches Einbringen des Chlorürs ist zu vermeiden. Will sich das Chlorür nicht mehr rasch lösen, so setzt man Cyankaliumlösung hinzu. Es resultirt so eine klare Lauge, die beim Abkühlen ganz erstarrt. Der Brei wird auf ein Filter gebracht, das abgetropfte Salz mehremal umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge stellt man durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure gelbes gelatinöses Platincyanür dar (S. 831), das ausgewaschen und in reiner Cyankaliumlösung aufgelöst, ebenfalls sehr schönes Kalium-Platincyanür giebt.

Berichtigungen.

Seite	710	Zeile	7	von	oben	lies: Quecksilber statt Queksilber.
„	715	„	10	„	„	„ absaigert statt abtreibt.
„	717	„	1	„	unten	„ Lüderitz statt Liederitz.
„	719	„	12	„	„	„ denselben statt demselben.
„	723	„	26	„	oben	„ Silberoxydsalz statt Silberoxyd.
„	725	„	20	„	unten	„ Silberlösungen statt Auflösungen.
„	„	„	2	„	„	„ die abfiltrirte statt die.
„	„	„	„	„	„	streiche: von der Bereitung.
„	726	„	8	„	„	schalte ein hinter es: die Krystalle.

Alphabetisches Sachregister

zur

ersten, zweiten und dritten Abtheilung des zweiten Bandes.

(Die römischen Zahlen I, II, und III bezeichnen die Abtheilungen des zweiten Bandes.)

A.

D.

F.

G.

L.

M.

Q.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.